



**Ana Teresa Lopes
Ferreira Luís**

**Efeito da drenagem ácida nos cursos de água da
envolvente à zona mineira de Aljustrel**



**Ana Teresa Lopes
Ferreira Luís**

**Efeito da drenagem ácida nos cursos de água da
envolvente à zona mineira de Aljustrel**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestrado em Geoquímica, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e da Doutora Salomé Fernandes Pinheiro de Almeida, Professora Auxiliar do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais e irmão.

O Júri

presidente

Doutora Cristina Maria Almeida Bernardes
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Lília Maria Antunes dos Santos
Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutora Salomé Fernandes Pinheiro de Almeida
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor João Manuel Xavier Matos
Assessor do Departamento de Prospeção de Minérios Metálicos do INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação

agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus orientadores científicos, Professora Doutora Salomé Fernandes Pinheiro de Almeida e Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva pela transmissão de conhecimentos, assim como pela paciência e apoio incondicional.

Ao Eng. José Carlos Barrosinho e ao Sr. João Carlos Graça, pela ajuda prestada no trabalho de campo.

Ao Professor Doutor António Augusto Soares de Andrade e à Professora Doutora Maria do Rosário Azevedo agradeço o material bibliográfico referentes à Geologia e Geoquímica Isotópica, respectivamente, e pela disponibilidade e boa disposição de ambos, sempre patentes.

À Doutora Carla Patinha, pela análise dos parâmetros físicos das águas e pela ajuda com os programas de estatística.

À Mestre Sara Ribeiro agradeço a determinação da composição isotópica das águas.

Aos colegas de mestrado: Regla Hernandez, Nuno Coimbra, Sara Poças e Luís Ribeiro, pela amizade e apoio nos momentos mais difíceis.

À Mariana Hinzmann e à Paula Teixeira, não só pela amizade, como também pelo apoio dedicado, nas longas horas de laboratório.

Ao Ricardo e ao Gonçalo, pela paciência e boa disposição que me ajudou a continuar.

Por fim, um agradecimento muito especial ao meu irmão e aos meus pais, pela paciência e apoio incondicional. Sem eles, a realização deste trabalho não teria sido possível.

palavras-chave

Minas de Aljustrel; sedimentos de corrente; águas de superfície; diatomáceas; drenagem ácida de minas; elementos vestigiais; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

resumo

As minas de Aljustrel localizam-se na Faixa Piritosa Ibérica, uma das maiores concentrações mundiais de jazigos de sulfuretos maciços polimetálicos, faixa esta que se estende do Lousal (Portugal) a Aznalcóllar (Espanha).

As ribeiras do Roxo, Água Azeda e Água Forte são influenciadas pela actividade mineira em Aljustrel já que recebem o material de escorrências superficiais e a drenagem ácida das minas (DAM) proveniente das escombreyas. Os locais de amostragem localizados a jusante das escombreyas apresentam valores extremamente baixos de pH e elevadas concentrações de As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn e sulfatos. O objectivo deste estudo foi compreender como é que estas condições extremas afectam as águas, os sedimentos de corrente e as comunidades de diatomáceas.

A amostragem de águas superficiais e sedimentos de corrente das ribeiras foi realizada sazonalmente, durante um ano (Maio de 2005 a Junho de 2006) em oito locais de amostragem seleccionados na Ribeiras do Roxo, Água Azeda e Água Forte.

As amostras de água superficial foram caracterizadas do ponto de vista químico por ICP-MS, para 72 elementos e a sua composição isotópica foi determinada por Espectrometria de Massa de Ionização Térmica.

Os sedimentos de corrente (fracção granulométrica inferior a $170\mu\text{m}$) foram analisados quimicamente por ICP-ES, para 36 elementos.

As amostras epilíticas, epifíticas e epipsâmicas de diatomáceas foram amostradas e posteriormente oxidadas em laboratório através da adição de ácido nítrico (HNO_3 65%) e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

As águas apresentaram concentrações elevadas em SO_4^{2-} , Mn, Zn, Fe e Cu. Os Valores Máximos Recomendados (VMR) para as águas destinadas à rega (DECRETO DE LEI 236/98 de 1 de Agosto), usados para comparação com as amostras recolhidas, foram ultrapassados, em especial, nos locais F, G e H. No local H houve também uma flutuação acentuada nos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, originada por uma provável contaminação antrópica. Para se averiguar o grau de toxicidade nos sedimentos de corrente, resultante da presença da mistura de vários elementos químicos, utilizaram-se como termo de comparação os valores guia propostos no CONTAMINATED SEDIMENT STANDING TEAM (2003). A análise comparativa permitiu constatar que esses valores foram também ultrapassados, nos mesmos locais.

Nas comunidades de diatomáceas, os efeitos provocados pelo pH baixo e pelas altas concentrações em elementos vestigiais reflectiram-se na diminuição da diversidade e no predomínio de espécies acidofílicas, designadamente, *Pinnularia acoricola* e *Eunotia exigua*.

A análise dos resultados permitiu concluir que as variações sazonais não revelaram qualquer padrão e que a variação espacial, devida à influência da mina, se sobrepõe à variação sazonal.

keywords

Aljustrel mines; stream sediments; surface water; diatoms; acid mine drainage; trace elements; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

abstract

The Aljustrel mines are located in the Iberian Pyrite Belt (IPB), one of the greatest concentrations of massive sulphide deposits, that extends from Lousal (Portugal) to Aznalcóllar (Spain).

The surrounding streams Roxo, Água Azeda and Água Forte are influenced by the mine activity and receive acid mine drainage (AMD) from the Aljustrel pyrite mines. The selected sites downstream of the mine reveal low pH values and high concentrations of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn and sulphates. The purpose of this study was to understand how these extremely adverse conditions could influence the water, sediments and diatom communities.

Sampling of superficial water and stream sediments was performed seasonally, during one year (May of 2005 to June of 2006) in eight sampling sites collected in the streams Roxo, Água Azeda and Água Forte.

The superficial water samples were analysed by ICP-MS, for 72 chemical elements and their isotopic composition was determined by Thermal Ionization Mass Spectrometry. Stream sediment samples (granulometric fraction <170 μm) were analysed by ICP-ES, for 36 elements.

The epilithic, epipsamic and epiphytic diatom communities were sampled and then oxidized, in the laboratory, using nitric acid (HNO_3 65%) and potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

The water presents high concentrations of SO_4^{2-} , Mn, Zn, Fe and Cu. The Maximum Recommended Values (MRV) for irrigation water (DECRETO DE LEI 236/98 of 1 August) used for comparison were exceeded, particularly, in sites F, G and H. At site H, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values showed important fluctuations, due to anthropogenic influence. To determine the stream sediments toxicity, the guide values proposed by CONTAMINATED SEDIMENT STANDING TEAM (2003) were used. These values were also exceeded at the same sites.

On the diatom assemblages, the low pH and high metal concentrations resulted in a weak diversity with the most abundant taxa being acidophilic (*Pinnularia acoricola* and *Eunotia exigua*). The results demonstrated that the seasonal variation didn't show any pattern and the spatial variation, due to mine influence, was more important than the seasonal variation.

ÍNDICE GERAL

Pág.

Agradecimentos

Índice Geral

Índice de Figuras

Índice de Tabelas

Índice de Estampas

i

v

ix

xi

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1

CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ALJUSTREL

7

2.1 Enquadramento

9

2.2 Enquadramento Histórico

10

2.2.1 Os vestígios históricos

11

2.3 Geomorfologia da região de Aljustrel

11

2.4 Climatologia

12

2.5 Hidrologia

14

2.5.1 Bacia da ribeira do Roxo

15

2.5.2 Sub-bacia da ribeira da Água Forte (ou das Assarias)

15

2.5.3 Sub-bacia da ribeira da Água Azeda

16

2.6 Geologia e Litoestratigrafia

16

2.6.1 Faixa Piritosa Ibérica

16

2.6.2 Zona de Aljustrel

19

2.7 Depósitos de Sulfuretos Maciços Vulcanogénicos (DSMV)

22

2.7.1 Enquadramento geológico-estrutural das mineralizações de Aljustrel

23

2.8 Petrografia

24

2.9 Actividade Mineira

26

2.9.1 A mina de S. João

26

2.9.2 A mina de Algares

28

2.9.3 A mina de Feitais e Moinho

28

2.9.4 A exploração de óxidos de ferro e manganês em Aljustrel

29

2.10 Fontes de contaminação ambiental

31

2.11 Flora da região de Aljustrel

35

CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS

37

3.1 Introdução

39

3.2 Amostragem

39

3.3 Tratamento e análise de amostras de sedimentos de corrente

44

3.4 Tratamento e análise de amostras de águas superficiais

45

3.4.1 Método de determinação isotópica do Sr	47
3.5 Amostragem e métodos analíticos para análise das comunidades de diatomáceas (Reino Vegetal – Divisão Heterokontophyta – Classe Bacillariophyceae)	48
CAPÍTULO 4 – EFEITO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS NOS SEDIMENTOS DE CORRENTE	51
4.1 Introdução	53
4.2 Aplicação da Análise Estatística Univariada	53
4.3 Aplicação da Análise em Componentes Principais	57
4.4 Análise da qualidade dos sedimentos de corrente	63
CAPÍTULO 5 – EFEITO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS	67
5.1 Introdução	69
5.2 Aplicação da Análise Estatística Univariada	71
5.3 Aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP)	72
5.4 Variação dos valores dos parâmetros físico-químicos e sua comparação com os Valores Máximos Recomendados (VMR)	78
5.5 Classificação das águas	82
5.5.1 Diagrama de Ficklin	83
5.5.2 Diagramas de Piper	84
5.6 Geologia Isotópica	87
5.6.1 Sistema isotópico Rb-Sr	89
5.6.2 Geoquímica e Aplicações do Estrôncio	90
5.6.3 Apresentação e interpretação dos resultados	92
CAPÍTULO 6 – EFEITO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS NAS COMUNIDADES DE DIATOMÁCEAS	99
6.1 Impacto dos parâmetros físico-químicos nas comunidades de diatomáceas	101
6.2 Métodos de Análise Multivariada: Análise Canônica de Correspondências	102
6.3 Diversidade dos taxa	113
6.3.1 Taxa contados	113
6.3.2 Índice de diversidade – SHANNON-WIENER	114
6.3.2.1 Comparação dos valores de H' de diferentes substratos do mesmo local, por campanha	116
6.3.2.2 Comparação do valor mais baixo de H' com o mais alto, por local, ao longo do tempo	116
6.3.2.3 Interpretação dos valores de H'	116
6.4 Ecologia das diatomáceas	117
6.4.1 Caracterização dos locais de amostragem em relação ao pH, estado trófico e nível sapróbico	117

6.4.1.1 pH	118
6.4.1.2 Estado trófico	118
6.4.1.3 Nível sapróbico	119
6.4.1.4 Interpretação geral	119
6.4.2 Taxa dominantes e sub-dominantes	119
6.4.3 Ecologia dos Taxa dominantes	124
6.4.4 Ecologia dos Taxa sub-dominantes	125
6.4.5 Valores ótimos (u_k) e tolerâncias (t_k) em relação ao pH, para os taxa dominantes e sub-dominantes e sua comparação com as referências bibliográficas	126
6.5 Relação entre os taxa dominantes e os elementos vestigiais	128
6.6 Índices diatomológicos	133
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	139
CAPÍTULO 8 – BIBLIOGRAFIA	145
ANEXO I – RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE CORRENTE	157
ANEXO II – RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS	165
ANEXO III – TAXA IDENTIFICADOS, CONTADOS E CODIFICADOS COM UMA SIGLA DE QUATRO LETRAS	183
ANEXO IV – VALORES DO ÍNDICE DE DIVERSIDADE DE SHANNON-WIENER (H')	211

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.		Pág
2.1	Localização do Concelho de Aljustrel [W ₁]	9
2.2	Gráfico da quantidade de precipitação diária (RR), acumulada (ACUM) e normal mensal dos meses de Maio e Dezembro de 2005 e Março e Junho de 2006 [W ₂]	13
2.3	Bacia hidrográfica da Ribeira do Roxo com diferenciação das sub-bacias (ICAT, 1998)	14
2.4	Mapa geológico da Faixa Piritosa Ibérica, apresentando a localização dos depósitos da parte portuguesa, in BARRIGA (1997)	17
2.5	Carta geológica de Aljustrel (SCHERMERHORN <i>et al.</i> , 1987)	20
2.6	Corte Geológico esquemático que ilustra as relações estratigráficas entre as unidades do VS, segundo CONDE & LEITÃO, 1984 in GASPAR, 1996	24
2.7	Carta Geológica e Mineira (MATOS, 2006)	30
2.8	Escombreyas de pirite britada e de pirite ustulada	31
2.9	Escombreyas modernas	32
2.10	Escombreyas modernas	32
2.11	Tanques de cementação	33
2.12	Águas férreas resultantes da cementação (pH <3): Rib ^a Água Forte	33
2.13	Foto do local Porto de Beja, na Ribeira de Água Azeda	34
2.14	Impactos visuais derivados de escavações de grandes dimensões, barragens, escombreyas e edificações arruinadas	35
3.1	Mapa de localização dos pontos de amostragem das amostras de águas superficiais e sedimentos de corrente	40
3.2	Aspecto do local A na colheita de Junho de 2006	41
3.3	Aspecto do local B nas colheitas de Dezembro de 2005 (a) e Março de 2006 (b)	41
3.4	Aspecto do local C na colheita de Junho de 2006	42
3.5	Aspecto do local E na colheita de Dezembro de 2005	42
3.6	Aspecto do local F na colheita de Março (a) e Junho de 2006 (b)	42
3.7	Aspecto do local G na colheita de Dezembro de 2005 (a) e Junho de 2006 (b)	43
3.8	Aspecto do local H na colheita de Dezembro de 2005 (a) e Junho de 2006 (b)	43
3.9	Foto da colheita de diatomáceas epilíticas (raspagem de rochas)	49
4.1	Diagramas de extremos e quartis ou “box-plot” dos elementos Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Na, Pb, S, Sb e Zn relativos aos sedimentos de corrente, em ppm	56
4.2	Projeção das coordenadas das 14 variáveis no 1º plano factorial	59
4.3	Projeção das coordenadas das 14 variáveis no 2º plano factorial	60
4.4	Representação gráfica do factor 1 (a) e factor 2 (b), resultante da ACP correspondente às amostras	61

4.5	Representação gráfica do factor 3, resultante da ACP correspondente às amostras	62
5.1	Diagramas de extremos e quartis das variáveis As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, SO_4^{2-} , Zn, pH e condutividade, relativos às águas superficiais	72
5.2	Projectção das coordenadas das 16 variáveis no 1º plano factorial (eixo1/eixo2)	74
5.3	Projectção das coordenadas das 16 variáveis no 2º plano factorial (eixo1/eixo3)	75
5.4	Projectção das coordenadas das 16 variáveis no 3º plano factorial (eixo1/eixo4)	75
5.5	Representação gráfica do factor 1, resultante da ACP, correspondente às amostras	76
5.6	Representação gráfica do factor 2, resultante da ACP, correspondente às amostras	77
5.7	Representação gráfica do factor 3, resultante da ACP, correspondente às amostras	77
5.8	Variação sazonal e espacial da Condutividade/pH, Ca, Cl, HCO_3^- e K nas águas superficiais das amostras dos locais seleccionados	79
5.9	Variação sazonal e espacial de Mg e Na nas águas superficiais das amostras dos locais seleccionados	80
5.10	Variação sazonal e espacial de As, Cd, Cu e Fe nas águas superficiais das amostras dos locais seleccionados e comparação com os respectivos VMR	80
5.11	Variação sazonal e espacial de Mn, Pb, SO_4^{2-} e Zn nas águas superficiais das amostras dos locais seleccionados e comparação com os respectivos VMR	81
5.12	Diagrama de Ficklin (pH/ log (\sum metais dissolvidos)) das amostras de água superficial recolhidas nas ribeiras em estudo	83
5.13	Diagramas de Piper da 1ª e 2ª campanhas de amostragem, onde se encontram representadas as amostras de água superficial dos locais em estudo	85
5.14	Diagramas de Piper da 3ª e 4ª campanhas de amostragem, onde se encontram representadas as amostras de água superficial dos locais em estudo	86
5.15	Variação das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de água dos locais de amostragem	93
5.16	Variação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função das concentrações de Sr para as amostras analisadas	95
5.17	Variação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função das razões Mg/Sr para as amostras analisadas	96
6.1	Representação da ACC de todos os locais/tipo amostragem/campanha e dos parâmetros físico-químicos, no primeiro plano factorial	105
6.2	Representação da ACC de todos os taxa perifíticos e dos parâmetros físico-químicos, no primeiro plano factorial	106
6.3	Representação da ACC dos parâmetros físico-químicos e dos locais/tipo de amostragem/campanha, no primeiro plano factorial	108
6.4	Representação da ACC dos taxa perifíticos e dos parâmetros físico-químicos, no primeiro plano factorial	109
6.5	Representação da AC dos locais/tipo de amostragem/campanha seleccionados nas quatro campanhas de amostragem, no primeiro plano factorial	112
6.6	Variação espacial e temporal do nº de taxa de diatomáceas contados, por campanha de amostragem (de 1 a 4)	113

6.7	Representação espacial do índice de Shanonn-Wiener (H') das amostras epifíticas, nas quatro campanhas de amostragem	115
6.8	Representação espacial do índice de Shanonn-Wiener (H') das amostras epilíticas, nas quatro campanhas de amostragem	115
6.9	Representação espacial do índice de Shanonn-Wiener (H') das amostras epipsâmicas, nas quatro campanhas de amostragem	115
6.10	Variação das concentrações em Fe, Zn, SO_4^{2-} , Mn, Cu e pH com a abundância (em %) de <i>Pinnularia acoricola</i> (PACO), nas amostras seleccionadas	129
6.11	Variação das concentrações em Fe, Zn, SO_4^{2-} e Mn, Cu e pH com a abundância (em %) de <i>Eunotia exigua</i> (EEXI) nas amostras seleccionadas	130
6.12	Variação das concentrações de Fe, Zn, SO_4^{2-} e Mn, Cu e pH com a abundância (em %) de <i>Achnantheidium minutissimum</i> (ADMI), nas amostras seleccionadas	131

ÍNDICE DE TABELAS

Tab	Pág
2.1 Minerais observados nos minérios do jazigo de Feitais [GASPAR, 1996]	25
2.2 Minerais observados nos minérios do jazigo do Moinho [GASPAR, 1996]	25
3.1 Coordenadas geográficas e características dos locais de amostragem. A latitude e longitude são fornecidas em relação ao datum EURO50	44
3.2 Limites de detecção do método analítico (ICP-ES) utilizado na análise das amostras de sedimentos de corrente	45
3.3 Limites de detecção do método analítico (ICP-MS) utilizado na análise das amostras de águas de superfície	47
4.1 Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (20 amostras) considerando a fracção granulométrica <170µm	54
4.2 Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (20 amostras) considerando a fracção granulométrica <170µm	55
4.3 Valores próprios, % de variância explicada e % de variância explicada acumulada pelos 3 eixos extraídos da matriz de dados brutos da fracção granulométrica inferior a 170 µm	58
4.4 Coordenadas das 20 variáveis relativas aos 3 primeiros eixos factoriais (fracção granulométrica inferior a 170µm)	58
4.5 Valores guia recomendados relativamente a alguns metais (TEC, MEC, PEC) para a avaliação da qualidade de sedimentos e respectivos níveis de preocupação (adaptado de Consensus-Based Sediment Quality Guidelines: Recommendations for Use & Application, developed by the CONTAMINATED SEDIMENT STANDING TEAM, 2003)	63
4.6 Valores médios do fundo geoquímico de alguns elementos físico-químicos dos locais em estudo e respectivos valores de TEC e PEC (adaptado do Consensus Based Sediment Quality Guidelines (2003)	64
4.7 Variação sazonal e espacial das concentrações de As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn em sedimentos de corrente das amostras dos locais seleccionados e comparação com o valor de TEC e PEC	65
4.8 Valores do grau de toxicidade, em percentagem, dos locais de amostragem, nas três campanhas em estudo	66
5.1 Representação dos estatísticos sumários das variáveis (N = 28 amostras)	71
5.2 Valores próprios, % de variância explicada e % de variância explicada acumulada para os quatro eixos resultantes da ACP	73
5.3 Coordenadas das variáveis nos 4 eixos/factores escolhidos para efectuar a ACP	73
5.4 Valores máximos recomendados (VMR) e admissíveis (VMA) das águas destinadas à rega (DECRETO DE LEI 236/98 de 1 de Agosto)	78
5.5 Razões isotópicas ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr e concentrações de Sr nas águas amostradas e nas águas da chuva	92

6.1	Análise Canónica das Correspondências da totalidade dos dados perifíticos quantitativos	104
6.2	Análise Canónica das Correspondências dos dados perifíticos quantitativos, excluindo os locais A, B e H4	106
6.3	Correlações entre as variáveis ambientais e os eixos canónicos dos dados biológicos quantitativos, extraídos pela ACC	107
6.4	Valores próprios e variância explicada pelos quatro primeiros eixos factoriais da AC das amostras seleccionadas	111
6.5	Classificação das massas de água doce relativamente ao estado trófico, ao nível sapróbico e ao pH, segundo VAN DAM <i>et al.</i> (1994)	117
6.6	Valores óptimos (uk) e tolerâncias (tk) para os taxa dominantes e sub-dominantes	127
6.7	Índices diatomológicos (IPS, CEE, IBD), valores indiciais e a transformação necessária para a uniformização da escala de variação dos índices (1-20)	134
6.8	Classes de qualidade de água em função do valor numérico apresentado pelos índices diatomológicos CEE, IBD e IPS, numa escala de 0 a 20.	135
6.9	Valores dos índices CEE, IBD e IPS das amostras da 1ª campanha	135
6.10	Valores dos índices CEE, IBD e IPS das amostras da 2ª campanha	136
6.11	Valores dos índices CEE, IBD e IPS das amostras da 3ª campanha	136
6.12	Valores dos índices CEE, IBD e IPS das amostras da 4ª campanha	137

ÍNDICE DE ESTAMPAS

Est.		Pag
6.1	Microfotografias de taxa dominantes e sub-dominantes obtidas em microscopia óptica de varrimento (JEOL- JSM 5400)	120
6.2	Microfotografias de taxa sub-dominantes e raros obtidas em microscopia óptica de varrimento (JEOL- JSM 5400)	122

A actividade mineira exerce uma influência significativa nos ciclos de energia e de matéria do meio ambiente natural, de modo que se torna necessário reanalisar as formas de dispersão e de distribuição dos elementos químicos considerados nefastos, principalmente quando as suas concentrações se afiguram anómalas em relação aos fundos geoquímicos naturais [OLIVEIRA *et al.*, 2002].

As linhas de água (ribeiras do Roxo, Água Azeda e Água Forte) da envolvente à zona mineira de Aljustrel recebem a drenagem ácida (DAM) proveniente das escombreyas e do material de escorrências superficiais. Os depósitos de pirite são a principal fonte de contaminação por metais pesados. O As, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn e sulfatos são encontrados frequentemente em concentrações elevadas nas águas acidificadas e a sua solubilidade aumenta com a acidez [DICKSON, 1975; STOKES & HUTCHINSON, 1975; BEAMISH & VANLOON, 1977; ALMER *et al.*, 1978; in VAM DAM *et al.*, 1981]. Torna-se necessário saber de que forma todos estes metais podem contaminar o ambiente aquático, na zona:

- O arsénio existente nas DAM provém da oxidação da arsenopirite.
- O cobre é solubilizado essencialmente a partir dos sulfuretos de cobre: calcopirite e covelite, sendo facilmente lixiviado caso a produção de ácido sulfúrico seja abundante e o encaixante não constitua um neutralizante forte [FAVAS, 1999].
- O manganês é solubilizado em quantidades vestigiais a partir dos sulfuretos ou dos minerais do encaixante, onde pode substituir os minerais característicos desse encaixante. O Mn apresenta um comportamento semelhante ao do ferro; pode formar vários estádios de oxidação sendo a forma dominante, durante o processo de oxidação, o Mn^{2+} . Quando está solubilizado, apresenta uma grande mobilidade, mantendo-se estável sob a forma de iões bivalentes, em soluções ácidas e com potencial redox baixo [KRAUSKOPF, 1995].
- O chumbo das DAM é solubilizado a partir da galena sendo baixa a sua solubilidade, uma vez que é dos metais mais resistentes à lixiviação pois forma compostos relativamente insolúveis com os sulfatos, carbonatos, cloretos e fosfatos.
- O zinco é solubilizado, essencialmente, a partir da blenda, podendo ocorrer em quantidades variáveis a partir de outros sulfuretos, tais como a calcopirite e a galena; é dos metais mais comuns e mais solúveis em soluções ácidas (pH <6).
- O ferro é solubilizado essencialmente a partir dos sulfuretos de ferro, como a pirite, a pirrotite e a calcopirite, mantendo-se em solução sob condições de potencial redox e acidez baixas. Um potencial redox baixo favorece a estabilidade dos iões ferrosos em

solução, e um pH <3, permite que os iões permaneçam dissolvidos [KRAUSKOPF, 1995]. O ferro e o alumínio possuem concentrações superiores às dos outros metais, nas DAM; influenciam o comportamento de outros metais e formam compostos com uma intensa cromatização ferruginosa (“yellow-boy”) que representam um enorme impacto visual, ao longo das linhas de água [FAVAS, 1999].

- A formação do ião sulfato é favorecida durante a oxidação dos sulfuretos, já que, por cada mol de pirite oxidada são produzidas duas moles de sulfatos, ou seja, em ambientes de depósitos de pirite, as concentrações de sulfatos nas DAM são muito elevadas. O sulfato apresenta uma forte estabilidade, solubilidade e resistência à redução. Embora esteja envolvido na formação de diversos precipitados, a subsequente lixiviação destes permite que o sulfato seja novamente libertado em solução. SCHMIERMUND e DROZD (1997) consideram que a natureza conservativa do sulfato nas DAM, proporciona uma base para localizar o destino dos metais. Por exemplo, uma diminuição nas concentrações de sulfato em solução a jusante da fonte emissora pode ser atribuída a fenómenos de diluição. A importância do ião sulfato, na caracterização das DAM, é ainda reforçada pela forte influência na propagação e no tipo de óxidos de ferro que constituem os precipitados (coatings) [FAVAS, 1999].

As águas ácidas são ambientes muito específicos que suportam comunidades biológicas em que tanto a diversidade como os nutrientes são baixos. Os ambientes aquáticos ácidos (pH <6) sofrem flutuações rápidas de pH, frequentemente conduzidas pela concentração de sulfatos. Têm alta condutividade e baixa alcalinidade. O processo de acidificação promove a dissolução e ionização de metais que são tóxicos para a maioria dos organismos aquáticos [PLANAS, 1996]. Assim, nestes ecossistemas únicos, a riqueza específica é geralmente baixa e as comunidades estão restritas a organismos capazes de tolerar estas condições. Consequentemente, verificam-se alterações no ciclo de nutrientes e na disponibilidade dos mesmos, juntamente com outras alterações abióticas que têm um forte impacto nas relações bióticas, incluindo a extinção ou sucessão de espécies e grupos [KWANDRANS, 2007].

Os mesmos metais que afectam a produtividade primária são também essenciais, em quantidades vestigiais, para os mecanismos fisiológicos dos organismos. Existe uma gama de concentração óptima para cada metal, em que abaixo ou acima desse valor, pode tornar-se letal ou prejudicial para as algas [ROSKO *et al.*, 1975].

As algas bênticas são componentes importantes das cadeias alimentares aquáticas [STEVENSON, 1996; WEHR & SHEATH, 2003; in BLINN & HERBST, 2003]. Estes organismos

ajudam a estabilizar o substrato e fornecem alimento e habitats a muitos outros organismos, especialmente a invertebrados. Como as comunidades de algas bênticas estão aderentes ao substrato, funcionam como indicadores de distúrbios ambientais: físicos (i.e. temperatura, luz, velocidade de corrente), químicos (i.e. pH, condutividade, metais, nutrientes) e biológicos (i.e. predação) que ocorrem durante o desenvolvimento das comunidades [BLINN & HERBST, 2003].

As diatomáceas são bons indicadores de alterações ambientais, uma vez que:

- Podem dispersar-se rapidamente e invadir uma grande variedade de habitats;
- São fáceis de recolher, criando pouco impacto nos biota residentes durante a recolha e não sofrem grandes danos quando removidas do substrato;
- O seu tempo de resposta a alterações ambientais é de duração intermédia (4 semanas) entre o tempo de geração das bactérias (horas) e o dos macroinvertebrados (trianual);
- São sensíveis a alterações súbitas nas condições ambientais que podem não afectar de forma visível outros organismos [BAHLS, 1993; STEVENSON & PAN, 1999; STEVENSON & BAHLS, 1999; in BLINN & HERBST, 2003].
- A sua identificação baseia-se nas características morfológicas das paredes siliciosas (frústulas) que ficam bem preservadas (com tratamento que leva à obtenção de preparações definitivas), permitindo o seu estudo *a posteriori*;

São vários os estudos de campo e de laboratório acerca da susceptibilidade aos metais, das comunidades de diatomáceas [SAY & WHITTON, 1981; LELAND & CARTER, 1984; DENISEGER *et al.*, 1986; GRAY & HILL, 1995; MEDLEY & CLEMENTS, 1998; PAULSSON *et al.*, 2000; NUNES *et al.* 2003].

Os modelos de resposta das diatomáceas aos metais têm sido difíceis de estabelecer, uma vez que a contaminação por metais está frequentemente associada à acidificação [DIXIT *et al.*, 1991]. As diatomáceas respondem às perturbações não apenas na mudança dos taxa dominantes ao nível da comunidade [GUSTAVSON & WÄNGBERG, 1995; HIRST *et al.*, 2002], como também com alterações na diversidade [MEDLEY & CLEMENTS, 1998]; ao nível do indivíduo através de alterações na morfologia da parede celular e em particular na redução do seu tamanho [GENSEMER, 1990; CATTANEO *et al.*, 2004] e nas deformações das frústulas [MCFARLAND *et al.*, 1997; DICKMAN, 1998; GOLD *et al.*, 2003; HILL, 2003; NUNES *et al.*, 2003; CATTANEO *et al.*, 2004] que foram associadas às

Capítulo 1 – Introdução

altas concentrações de metais. A limitação de sílica e o pH extremo podem ser também indicadores destas anomalias [BARBER & CARTER, 1981].

Neste estudo procedeu-se, primeiramente, à caracterização da região mineira de Aljustrel e em seguida foram seleccionadas as metodologias de trabalho. Os dados obtidos foram tratados de modo a caracterizar do ponto de vista geoquímico os sedimentos de corrente e a água superficial. Paralelamente, foram caracterizadas as comunidades de diatomáceas, a fim de avaliar o impacto das drenagens ácidas mineiras nestes organismos.

Os objectivos deste trabalho foram os seguintes:

- Averiguar o grau de toxicidade dos sedimentos de corrente;
- Avaliar a contaminação da água superficial da ribeira do Roxo, Água Forte e Água Azeda, por métodos geoquímicos e isotópicos;
- Avaliar as respostas das comunidades de diatomáceas em diferentes habitats, neste meio ambiente;
- Testar a adequação de alguns índices biológicos para avaliar a qualidade da água;
- Verificar o impacto provocado pelas drenagens ácidas nas comunidades de diatomáceas.

2.1 Enquadramento

A trinta e seis quilómetros de Beja, a capital de distrito, Aljustrel é o primeiro concelho do distrito. O município é limitado a norte pelo município de Ferreira do Alentejo, a leste por Beja, a sul por Castro Verde, a sudoeste por Ourique e a oeste por Santiago do Cacém (Figura 2.1).

Aljustrel é sede de um município com 455,66 km² de área e encontra-se subdividido em 5 freguesias – Aljustrel, Ervidel, Messejana, Rio de Moinhos e S. João de Negrilhos. A freguesia de Aljustrel ocupa uma área de 190,5 km², o que representa cerca de 42% da área do concelho.



Figura 2.1 – Localização do Concelho de Aljustrel [W₁]

A paisagem do concelho é caracterizada pelas extensas planícies onduladas do Alentejo, excepto na zona agrícola de Ervidel, onde os campos férteis são irrigados pela Barragem do Roxo.

Vivem actualmente em Aljustrel 5559 habitantes que constitui cerca de 53% da população residente no concelho (10567 habitantes) [W₃]. Actualmente encontram-se recenseados na freguesia 4722 eleitores.

Capítulo 2 – Caracterização da área de Aljustrel

Na vila de Aljustrel que engloba os bairros mineiros de Algares e Plano, concentra-se cerca de 83% da população total da freguesia. A restante população dispersa-se por pequenos núcleos constituídos pelos bairros mineiros de Vale d'Oca (325 habitantes) e de S. João do Deserto (184 habitantes) e pelas aldeias da Corte Vicente Anes (225 habitantes) e do Carregueiro (98 habitantes). Na área da freguesia existem 89 montes, (habitações rústicas agrícolas) que abrigam uma população residual de 112 habitantes.

A exploração mineira desempenha aqui um papel importante na sua economia, principalmente na sede do concelho, mas a sua importância já foi muito maior. As minas chegaram a empregar dois mil operários levando ao crescimento de uma pequena vila rural como Aljustrel, tendo sido criados diversos bairros por iniciativa da empresa mineira, como S. João, Valdoca, Algares, Sta. Bárbara, Plano, no sentido de albergar os operários e familiares. A arquitectura destes bairros obedecia a um esquema tradicional já implantado em outras minas da região, com bandas contínuas de casas paralelas entre si.

Quanto ao resto, a agricultura vai mantendo ainda o seu papel na economia da população e a indústria vai ganhando cada vez mais importância devido a uma diversificação cada vez maior.

2.2 Enquadramento Histórico

Conhecida desde tempos imemoriais pelas suas jazidas minerais, não há certezas quanto à época em que estas terão começado a ser sistematicamente exploradas. Contudo, as diversas ocupações aqui existentes, desde a idade do Cobre, apontam para que a exploração tenha começado, de forma incipiente, 3000 anos antes de Cristo.

É com a ocupação romana entre os sécs. I e IV d.C. que se inicia a exploração em larga escala do minério, que era fundido no local e posteriormente transportado para Roma. Desta ocupação existem numerosos vestígios, nomeadamente no «Chapéu de Ferro» e escoriais da mina de Algares, onde foram encontradas 2 placas em bronze, que contêm as normas que regiam aquele Couto Mineiro, então designado por “Vicus Vipascensis”. Durante a época romana de exploração foi edificado o povoado de Valdoca, localizado junto ao Chapéu de Ferro de Algares e desenvolvidos trabalhos mineiros até cerca de 100 m de profundidade.

Aljustrel, antiga cidade romana Vipasca, foi conquistada em 1234 no reinado de D. Sancho II, por D. Paio Peres Correia e os Cavaleiros da Ordem de Santiago de Espada. Como recompensa, o monarca fez-lhes doação desta praça e de uma vastíssima área, a

qual viria a ser confirmada por D. Afonso III que deu a Aljustrel, em 16 de Janeiro de 1252, o Primeiro Foral. Posteriormente, D. Manuel I concedeu Foral Novo a esta vila, em 20 de Setembro de 1510.

2.2.1 Os vestígios históricos

Desde as imediações da chaminé da Transtagana e contornando o chapéu de ferro de Algares, situava-se a cidade romana de Vipasca.

Em frente, na outra margem da Ribeira de Feitais foram encontrados vestígios de oficinas de fundição do minério, sob uma espessa camada de escória aqui deixada pelos metalurgistas romanos. Aliás, grande parte da paisagem que agora observamos estava coberta por essa escória num valor calculado em cerca de 450000 toneladas. Foi durante a remoção dessa escória que em 1876 e em 1906, foram encontradas as célebres Tábuas de Aljustrel, placas de bronze que contêm os mais importantes fragmentos de legislação mineira romana até hoje recolhidos em toda a Europa [[W₄], [W₅] e [W₆]].

No chapéu de ferro de Algares encontram-se ainda inúmeros poços do período romano que atestam bem a exploração intensiva de minério que aqui se efectuava há cerca de dois mil anos. Alguns destes poços ainda se encontravam em exploração durante o séc. XVII [[W₄], [W₅] e [W₆]].

Sob o bairro mineiro que se encontra na encosta sul deste cerro, situava-se a necrópole de Valdoca, o cemitério da povoação de Vipasca, escavado na década de 50, e onde foram encontradas 496 sepulturas.

O Poço Vipasca foi aberto em finais do séc. XIX como Poço Eyben, em homenagem a um dos primeiros Administradores da “Société Anonyme Belge des Mines d’Aljustrel”. Só no início da década de 70 se passou a designar como Poço Vipasca [[W₄], [W₅] e [W₆]].

2.3 Geomorfologia da região de Aljustrel

O relevo da região de Aljustrel encontra-se claramente condicionado pela actividade recente da Falha da Messejana de orientação NE-SW e rejeito horizontal esquerdo com cerca de 2,5 km. Este acidente tectónico constitui uma das principais falhas pós orogenia Varisca estendendo-se desde o oceano Atlântico, a SW de Odemira, até à localidade espanhola de Placencia.

Na Falha da Messejana encontra-se instalado um filão dolerítico de idade Jurássico Médio, datado de 168±5 Ma. Enquanto que o bloco norte da falha abateu, permitindo e

facilitando a deposição dos sedimentos da Bacia Terciária do Sado, o bloco sul encontra-se em processo de levantamento generalizado. Esta evolução da falha reflecte-se neste sector sul (onde se situa a vila de Aljustrel) por um encaixe acentuado das ribeiras e por um modelado jovem do terreno, claramente condicionado pela erosão diferencial das rochas paleozóicas. A colina onde se situa a Capela de Nossa Senhora do Castelo reflecte este fenómeno, dado aqui existir um alinhamento de jaspes, rochas siliciosas formadas no fundo do mar, muito coesas e de difícil erosão. Em outros cerros como Moinho, Malpique e Mangancha são conhecidos também jaspes, localmente com óxidos de ferro e de manganês, que foram explorados durante o último quartel do séc. XIX e princípios do séc. XX.

Na Bacia Terciária do Sado, o relevo é aplanado e suave, caracterizando-se como uma peneplanície onde se destacam como estruturas principais: o *graben* do Morgado (associado à geometria da falha da Messejana) e os *horsts* de Milhouros, Monte Grande e Lagoas do Paço, locais onde afloram rochas do soco da Faixa Piritosa. No lugar de Monte das Mesas salienta-se um planalto correspondente a uma estrutura de erosão do tipo *mesa*.

2.4 Climatologia

O clima é do tipo mediterrânico com influências atlânticas e/ou continentais, caracterizando-se pela ocorrência de Verões longos e secos e Invernos amenos e curtos. Pode referir-se que a temperatura corresponde a um clima continental moderado, com diferentes influências segundo a estação do ano.

A temperatura média anual é de 16,0 °C. As temperaturas máximas registam-se em Julho e Agosto (com médias mensais da ordem de 32 °C), enquanto que as mínimas ocorrem em Dezembro e Janeiro (com médias mensais da ordem de 5 °C).

A precipitação atinge os valores máximos entre Dezembro e Abril (média mensal de 50 mm) e mínimos em Julho e Agosto (média mensal inferior a 10 mm).

A figura 2.2 apresenta os valores diários de precipitação e a normal mensal registada para os meses de Maio e Dezembro de 2005 e de Março e Junho de 2006, na estação climatológica de Beja. Os meses correspondem aos períodos em que se realizaram as campanhas de amostragem.

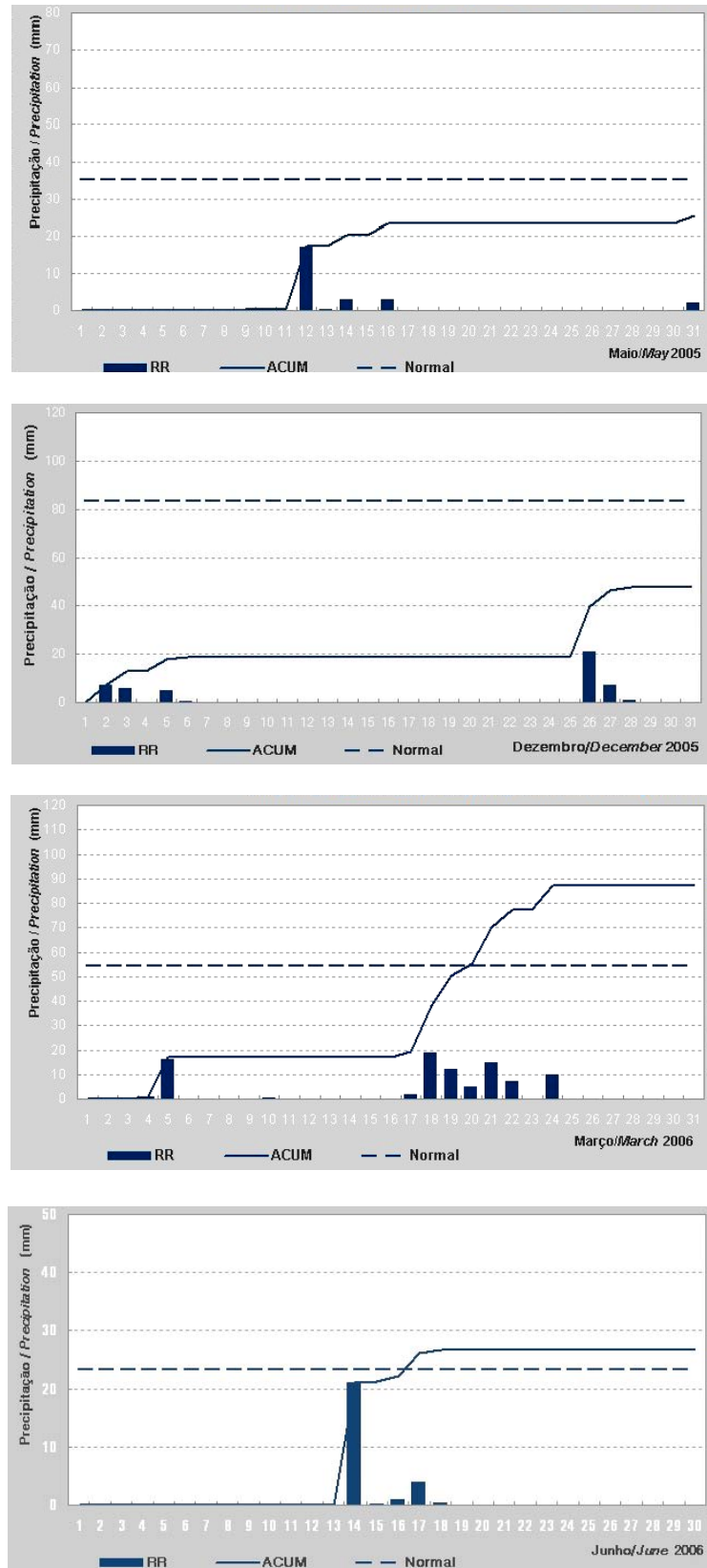


Figura 2.2 – Gráfico da quantidade de precipitação diária (RR), acumulada (ACUM) e normal mensal dos meses de Maio e Dezembro de 2005 e Março e Junho de 2006 [W₂].

Da observação dos gráficos da precipitação mensal, pode concluir-se que se tratou de uma época seca, em especial nos meses de Maio de 2005 e Junho de 2006. A única campanha que decorreu com precipitação foi a de 17 de Março de 2006, embora não tenha sido muito abundante.

2.5 Hidrologia

O Complexo Mineiro de Aljustrel localiza-se na zona de cabeceira de um grupo de sub-bacias hidrográficas, todas afluentes da ribeira do Roxo, que por sua vez é um afluente do rio Sado (Figura 2.3). Esta zona é caracterizada por colinas de relevo suave e arredondado, integrando-se na peneplanície Alentejana. Estas ribeiras apresentam um carácter fortemente sazonal.

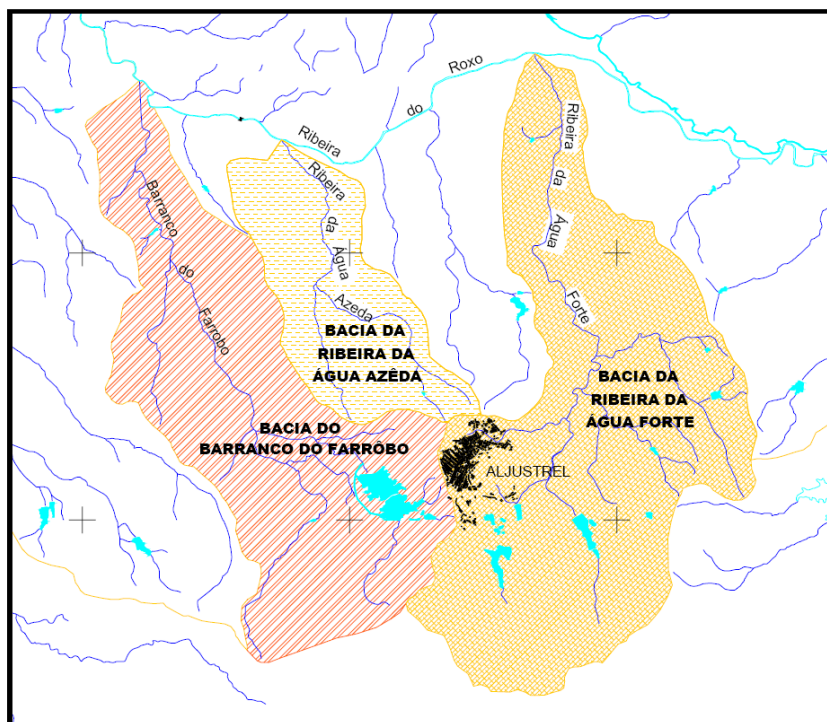


Figura 2.3 – Bacia hidrográfica da Ribeira do Roxo com diferenciação das sub-bacias (ICAT, 1998).

As áreas inclusas e envolventes a estas minas situam-se nas bacias hidrográficas das ribeiras afluentes do Roxo que de Leste para Oeste são as seguintes:

- Bacia da ribeira da Água Forte ou Assarias (37,8 km²);
- Bacia do barranco das Boiças (9,4 km²);
- Bacia da ribeira da Água Azeda (12,1km²);
- Bacia do barranco do Farrôbo (29,3 km²), que inclui as seguintes sub-bacias:
- Bacia do barranco do Morgado (5,5 km²),

- Bacia do barranco do Gavião (8,1 km²).

Neste trabalho, foram objecto de estudo, a ribeira principal do Roxo e as ribeiras afluentes da Água Forte e da Água Azeda.

2.5.1 Bacia da ribeira do Roxo

A bacia da ribeira do Roxo é um curso de água permanente mas com caudal muito irregular e de carácter torrencial, sendo a principal bacia da zona e constituindo-se como uma das sub-bacias do rio Sado. A sua área de cabeceira, a montante da área em estudo, está regulada pela barragem do Roxo, localizada a cerca de sete quilómetros para montante da confluência da ribeira da Água Forte. Porém, a parte restante deste curso de água recebe contaminação não só da área mineira de Aljustrel como também de várias indústrias transformadoras aí instaladas, principalmente agro-alimentares e pecuárias e dos efluentes dos vários povoados. Fora dos períodos de maior precipitação (final do Outono e Inverno), a contribuição hidrológica dos afluentes da Ribeira do Roxo é praticamente nula.

2.5.2 Sub-bacia da ribeira da Água Forte (ou das Assarias)

A superfície total desta sub-bacia [ICAT, 1998] é de 37,8 km², estando a maior parte desenvolvida sobre terrenos do Carbónico, excepto o troço final, próximo da desembocadura na ribeira do Roxo que corre sobre a cobertura de terrenos pertencentes ao Terciário. Esta ribeira nasce a montante da barragem de Água Industrial, acolhendo as águas de infiltração dessa barragem e na zona industrial acolhe as descargas da vala de cintura e transbordos da barragem de Água Forte. Recebe ainda outras escorrências superficiais da antiga área industrial, possivelmente da fábrica de explosivos, e as procedentes da ETAR de Aljustrel, além do barranco do Malhão da Pôpa, onde se situa a barragem de Monte Ruas de uso agropecuário. Conflui na ribeira do Roxo nas proximidades de Chamenica, sendo das três ribeiras estudadas, a que desagua mais a montante na ribeira do Roxo.

Finalmente, na zona de jusante correspondente à parte final do seu percurso, a partir da linha de caminho de ferro, deve ser destacada a inexistência de contribuições directas de poluentes de origem mineira. Existe ainda a barragem do Monte Ruas, com funções de abastecimento de águas às actividades agropecuárias dessa herdade, devendo ser destacadas as descargas praticamente não tratadas da ETAR de Aljustrel, realizadas no local denominado Porto do Malhão de Pôpa. A partir deste local processa-se a mistura das águas ácidas com as residuais urbanas, começando a melhorar a qualidade global

destas águas até à sua confluência na ribeira do Roxo. Esta a sub-bacia é a que apresenta os maiores problemas hidrológicos e ambientais.

2.5.3 Sub-bacia da ribeira da Água Azeda

Trata-se de uma sub-bacia com área total de 12,1 km² que nasce junto ao Poço do Moinho. A zona de cabeceira desenvolve-se sobre terrenos do Carbónico, passando a correr sobre a cobertura de terrenos do Terciário, a partir do bairro de S. João e até à sua desembocadura na ribeira do Roxo.

Toda esta zona corresponde também à antiga zona industrial, englobando toda a parte superior da bacia até ao limite Norte do bairro de S. João. Aqui localizam-se a antiga mina a céu aberto de S. João, transformada parcialmente em aterro camarário, e antigas escombreyras situadas junto à corta; atravessa as antigas escombreyras que se localizam no bairro de S. João, recebendo os efluentes líquidos domésticos não tratados deste bairro. Apresenta também um conjunto de duas pedreiras (Moinho e S. João) e a corta a céu aberto.

Apesar de existirem, nesta zona, volumes razoáveis de solos contaminados e de águas ácidas produzidas, estes são substancialmente inferiores aos existentes na bacia da Água Forte.

A zona de jusante corresponde a todo o trajecto desta ribeira, desde o limite Norte do bairro de S. João até à confluência na ribeira do Roxo. Nesta zona não se observa a presença de solos contaminados, nem de novos fornecimentos de águas ácidas à ribeira, sendo a actividade económica envolvente, a agricultura extensiva e a criação de gado. As águas ácidas provenientes da zona industrial são diluídas com as águas residuais urbanas provenientes do bairro de S. João, sendo este conjunto diluído, por vezes, com os grandes volumes de águas tratadas na lavaria industrial e descarregadas nesta ribeira, sendo os parâmetros de qualidade desta água muito variáveis e influenciados por estas descargas.

2.6 Geologia e Litoestratigrafia

2.6.1 Faixa Piritosa Ibérica

A zona em estudo encontra-se inserida na denominada Faixa Piritosa Ibérica (FPI), localizada na sub-zona intermédia da Zona Sul Portuguesa [CARVALHO *et al.*, 1971 in MUNHÁ, 1976]. A FPI tem cerca de 230 km de comprimento, por 35 km de largura,

estendendo-se desde Aznalcóllar, oeste espanhol, até ao Lousal, sul de Portugal (Figura 2.4).

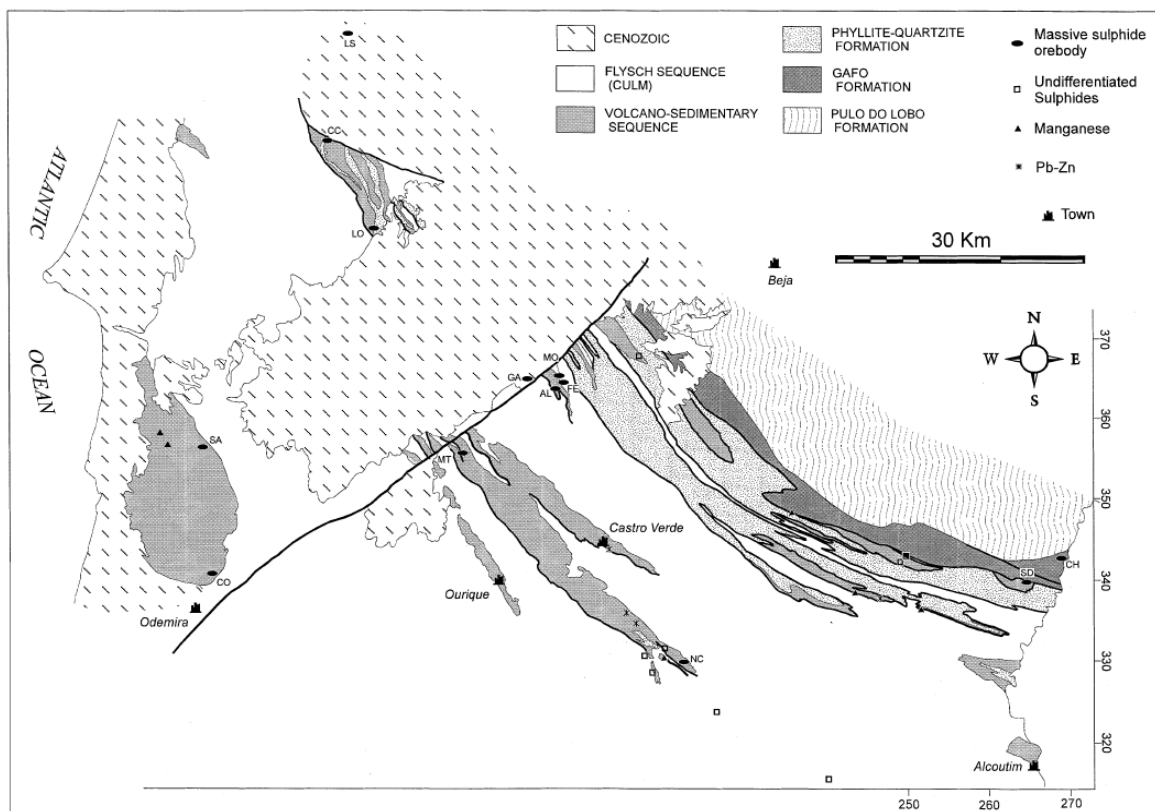


Figura 2.4 – Mapa geológico da Faixa Piritosa Ibérica, apresentando a localização dos depósitos da parte portuguesa. (AL: Algarés (Aljustrel); CC: Canal Caveira; CH: Chancela; CO: Cercal Odemira; FE: Feitais (Aljustrel); GA: Gavião; LO: Lousal; LS: Lagoa Salgada; MO: Moinho (Aljustrel); MT: Montinho; NC: Neves-Corvo; SA: Salgadinho; SD: São Domingos), in BARRIGA (1997).

A Faixa Piritosa Ibérica forma a maior parte da Zona Sul Portuguesa (**ZSP**) do segmento Ibérico da Faixa Varisca [LOTZE, 1945; CARVALHO *et al.*, 1971; RIBEIRO *et al.*, 1979 in BARRIGA, 1997].

A geologia de Aljustrel é caracterizada por um soco paleozóico representado pela Formação de Mértola com cerca de 340 a 330 milhões de anos e por um Complexo Vulcano-Sedimentar da Faixa Piritosa com cerca de 352 a 330 Milhões de anos.

As rochas do soco evidenciam uma orientação NW-SE e apresentam um forte controle estrutural manifestado por cavalgamentos vergentes para SW e por falhas tardias de orientação N-S e NE-SW. Estes sistemas são representados respectivamente pelos desligamentos subverticais de movimentação direita de Azinhal, Feitais, Represa e Castelo e pela falha da Messejana, de componente normal esquerda. A NW da falha da

Messejana, o soco Paleozóico encontra-se coberto por sedimentos da Bacia Terciária do Sado, representados por areias, argilas, conglomerados e carbonatos.

A sucessão estratigráfica é composta por rochas de idades compreendidas entre o Devónico e o Carbonífero, depositadas na Bacia Sedimentar da Faixa Piritosa [SCHEMERHORN, 1971]. Quer a nível regional ou local é possível distinguir-se três grandes unidades litoestratigráficas fundamentais e que se sucedem, sem discordância aparente, da base para o topo: complexo vulcânico-sedimentar (VS), grupo filito-quartzítico (PQ) e o Culm. Ao conjunto do VS e do PQ designamos de sub-culm [SCHEMERHORN, 1971].

A unidade filito-quartzítica (**PQ**), designação proposta por SCHEMERHORN & STANTON (1969), é constituída por um substrato detrítico formado por séries monótonas de filitos, quartzitos e quartzograuvaques, apresentando características muito semelhantes ao longo de toda a FPI, embora tenha várias designações consoante o local onde ocorre. MAC GILLAVRY (1961 a, b), STRAUSS (1965) e OLIVEIRA (1982, 1990) verificaram que estas estruturas sedimentares apresentavam estratificação oblíqua, laminação, gradação vertical e dobras sinsedimentares. De acordo com as suas observações consideraram estas estruturas como indicadores de um ambiente de deposição em águas pouco profundas. Através do estudo dos fósseis foi possível situar no tempo geológico esta sequência no Fameniano médio a superior [PRUVOST, 1914; BOOGAARD & SCHERMERHORN, 1975; OLIVEIRA, 1983, 1990 in GASPAR, 1996].

A sequência vulcano-sedimentar (**VS**), também denominado Complexo Vulcano-Silicoso (**CVS**), é a unidade à qual estão associados os jazigos vulcanogénicos de sulfuretos maciços polimetálicos e os de manganês, e assenta sobre o PQ [SCHEMERHORN, 1971]. Esta unidade foi depositada na sua totalidade em ambiente submarino. A deposição do VS teve início num período de vulcanismo félsico, explosivo. As erupções produziram tufos marinhos, em grande parte quartzo-queratófiros passando a riólitos, interdigitando-se com os xistos.

Litologicamente, apresenta-se como uma unidade heterogénea com variações de fácies, quer na horizontal quer na vertical, o que torna difíceis as correlações cronoestratigráficas, à escala global da FPI. A sua espessura é bastante variável, podendo apresentar algumas dezenas de metros na ausência das rochas vulcânicas, ou ter mais de 500 m quando está bem presente o vulcanismo. As texturas variam de tufos muito finos a tufos normais, até tufos “lapilli” grosseiros e tufos brecha ou aglomerados. A maior parte das rochas vulcânicas são tufos finos, enquanto que as mais grosseiras são

de ocorrência mais restrita. Localmente, aparecem tufitos, misturas de materiais de natureza vulcânica e sedimentar [SCHEMERHORN, 1976].

A litologia do VS é extraordinariamente variável devido à interdigitação dos vários tipos de rochas vulcânicas com os sedimentos. Apresenta uma grande diversidade de litofácies, incluindo rochas félsicas, vulcânicas intermédio-básicas e sedimentares que vão desde xistos, quartzitos, grauvaques, quartzo-grauvaques, aos chertes, calcários e radiolaritos. As rochas siliciosas mais características do VS são os jaspes. A partir dos dados paleontológicos e da sobreposição desta unidade ao PQ, pode atribuir-se ao VS uma idade compreendida entre o Fameniano superior ao Viseano superior baixo [BOOGARD, 1963; BOOGARD & SCHERMERHORN, 1975; FANTINET *et al.*, 1976; OLIVEIRA, 1983, 1990].

Sobre o VS assenta uma sequência Flysch, que apresenta diversas designações litoestratigráficas, consoante os locais. Assim sendo, SCHERMERHORN propôs a designação informal de **Culm**, devido à sua semelhança com o Carbónico marinho de fácies Culm da Alemanha. Esta sequência é formada por uma sequência de turbiditos, em que os detritos terão sido derivados da erosão das rochas da FPI ou de outras fontes localizadas no actual Oceano Atlântico. SCHERMERHORN sugere que, tendo em consideração os dados tectono-estratigráficos e paleogeográficos, a fase distensiva ocorreu durante o Carbónico inferior, gerando *grabens* com progressão para sudoeste, os quais foram preenchidos por sedimentos provenientes da FPI, do Maciço de Beja e de áreas a oeste que estariam em regime compressivo.

2.6.2 Zona de Aljustrel

A litoestratigrafia da região foi estudada por SCHEMERHORN & STANTON (1969) e FREIRE D'ANDRADE & SCHEMERHORN (1971). Segundo estes autores, o Complexo Vulcano Silicioso (**VS**), em Aljustrel, compreende uma espessa sequência de tufos: Vulcanitos de Aljustrel (**AV**), subdivididos em tufos inferiores e tufos superiores (Figura 2.5).

Estes Vulcanitos, com os quais começa a sequência, são uma espessa série de rochas piroclásticas, produto de um vulcanismo submarino félsico, com quimismo quartzo-queratofírico. Neste contexto, surge a unidade Tufo com megacristais que apresenta quimismo quartzo-queratofírico potássico a riolítico, devido à presença de megacristais de feldspato potássico, sendo a unidade mais inferior dos Vulcanitos de Aljustrel.

Capítulo 2 – Caracterização da área de Aljustrel

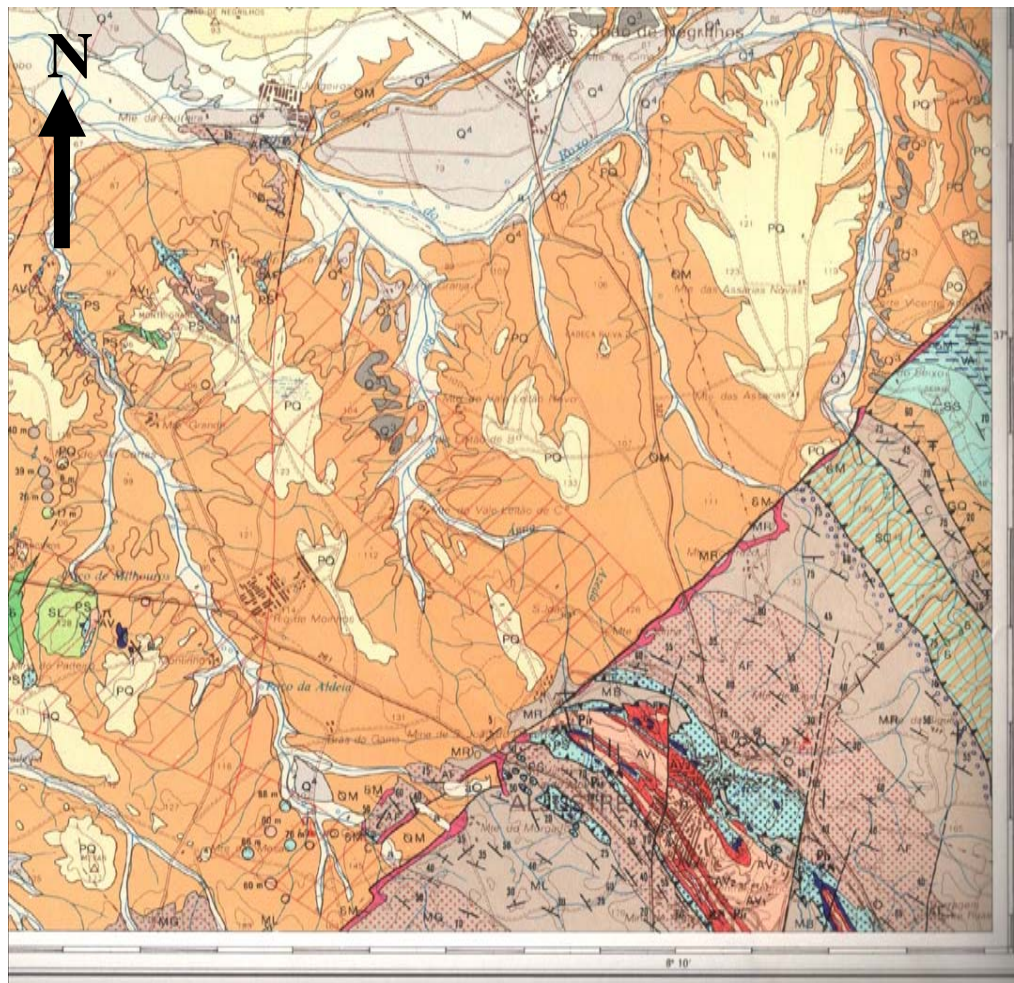
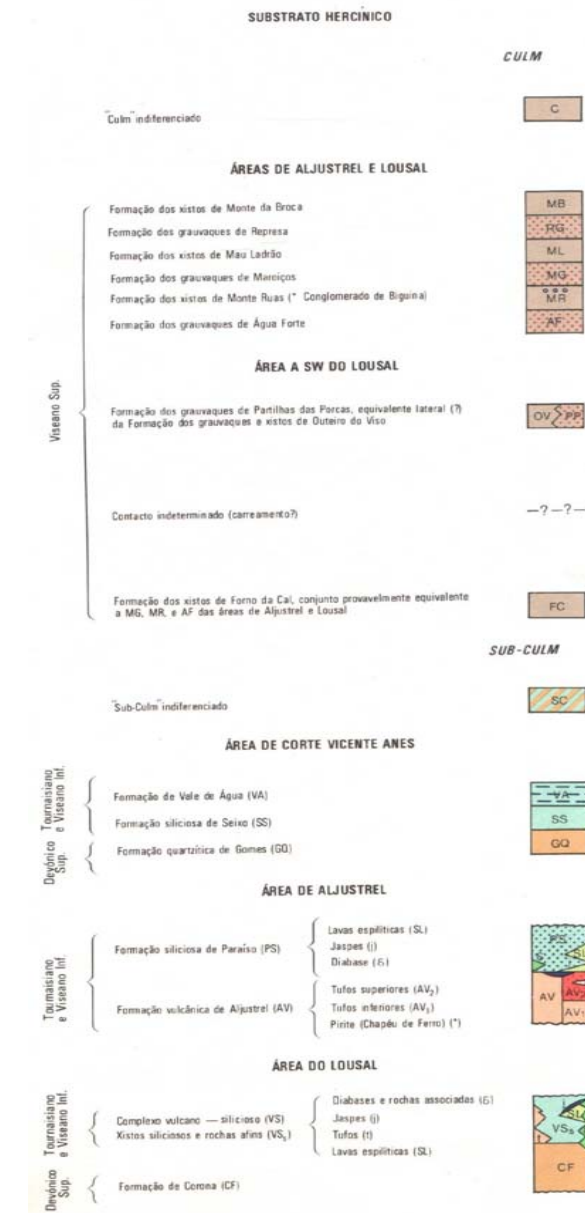


Figura 2.5 – Carta geológica de Aljustrel [SCHERMERHORN *et al.*, 1987].



Esta unidade tem pelo menos 200 m de espessura e é a base sobre a qual assentam as outras unidades de AV. Em Santo Antão ocorre um vulcanismo básico e na zona do Gavião, no prolongamento da estrutura para NW, depois da falha da Messejana, ocorrem algumas rochas vulcânicas máficas.

A Fácies Felsítica ocorre em dois alinhamentos paralelos, flanqueando um extenso afloramento central de Tufo com megacristais. A zona central destes alinhamentos coincide com um maior espessamento da sequência felsítica. Este espessamento corresponde também, a uma maior dominância, para o topo, de fácies grosseiras: tufos brecha, tufos “lapilli” e tufos porfíricos.

As massas de sulfuretos maciços ocorrem, geralmente, no topo ou próximo do topo da sequência felsítica.

O paleorelevo originado pela deposição do Tufo com Megacristais e da Fácies Felsítica foi colmatado, parcialmente, pela deposição dos tufos superiores – Tufo Verde. O Tufo Verde é diferente dos tufos anteriores, pois tem uma matriz constituída essencialmente por clorite e a sua espessura varia de 0 a 50 m. Esta característica é resultado do processo de metamorfismo hidrotermal que afectou a zona.

Segue-se a Formação Siliciosa do Paraíso, com uma espessura média de 50 metros onde na base (zona de contacto com os AV) existe um nível contínuo de jaspe, em alguns locais lenticular, noutros portador de mineralizações de óxidos ou carbonatos de manganês e/ou ferro. Depois seguem-se xistos borra de vinho e xistos negros mais ou menos tufíticos que passam, gradualmente à sequência turbidítica do Grupo de Flysch, a Formação de Mértola.

No Jurássico médio, o magma dolerítico introduziu ao longo da Falha da Messejana. As rochas encaixantes foram metamorfizadas por contacto, produzindo corneanas e xistos mosqueados, especialmente no Grupo de Flysch. A rocha é um dolerito pigeonítico de quimismo toleítico de grão médio, podendo variar de grão grosseiro, semelhante a gabros, a grão fino, próximo de basaltos.

As camadas do Sado depositaram-se no *graben* terciário da bacia do Sado. Têm uma espessura média de 60-79 metros, na zona do Gavião, podendo contudo, atingir 100 ou mais metros. São constituídas por sedimentos cuja idade vai desde o Paleogénico ao Neogénico: calhaus, areias, argilas e margas. Estas camadas são cobertas, discordantemente, pela formação do Rio de Moinhos. Trata-se de um depósito

continental pouco espesso constituído por areias e gravilha com um nível laterítico no topo, de idade Plistocénica.

2.7 Depósitos de Sulfuretos Maciços Vulcanogénicos (DSMV)

Os sulfuretos maciços de ferro e metais de base que pertencem a jazigos que ocorrem num encaixante composto por rochas pertencentes ao complexo vulcano-sedimentar, onde predominam as rochas vulcânicas, denominam-se: Depósitos de Sulfuretos Maciços Vulcanogénicos, que na literatura Inglesa são designados como “Vulcanogenic Massive Sulphide Deposits”.

Segundo SANGSTER & SCOTT (1976) in GASPAR (1996), os jazigos de sulfuretos maciços vulcanogénicos são acumulações que surgem em unidades litológicas, em estratos, constituídas – pelo menos em 60% da sua totalidade – por sulfuretos de ferro estratiformes a que estão associadas quantidades variáveis de sulfuretos de metais de base. Esta percentagem pode atingir os 100%, embora a maior parte dos jazigos apresente uma componente, por vezes substancial, de uma mineralização epigenética que é formada por uma rede venular, desenvolvida de maneira discordante ou concordante com as rochas encaixantes, localizadas a muro dos sulfuretos maciços. Nas últimas décadas, tem-se vindo a observar uma enorme proliferação na literatura científica sobre a génese dos sulfuretos maciços vulcanogénicos. Este facto deve-se ao seu interesse económico e também à reformulação da sistemática das concentrações maciças de sulfuretos de metais de base que se encontram ligados a rochas vulcânicas e/ou sedimentares.

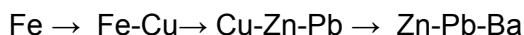
Os resultados da natureza química dos fluidos mineralizados dos DSMV e os resultados obtidos para a variação dos valores isotópicos $\delta^{34}\text{S}$ dos sulfuretos indicam que o S é em grande parte originário da redução dos sulfatos da água do mar [apontada por MUNHÁ & KERRICH (1980)], mas existem ainda outras fontes, tais como o H_2S proveniente da lixiviação das rochas subjacentes, as emanções magmáticas e também fontes de natureza orgânica.

As texturas finamente globulares da pirite, os frambóides de pirite e galena encontrados em Feitais, bem como os restos mineralizados do que se julgam ser microrganismos observados em Aljustrel, são uma prova de que os sulfuretos maciços se depositaram num ambiente onde existia uma grande actividade biogénica e corroboram as observações e conclusões de MITSUNO *et al.* (1986, 1988) e KASE *et al.* (1990) acerca da

origem de uma parte do S que constitui os sulfuretos maciços e a pirite dos xistos negros encaixantes dos DSMV da FPI.

A metodologia desenvolvida com a finalidade da prospecção mineira de jazigos de sulfuretos maciços, baseou-se no pressuposto que a natureza das concentrações e os teores dos metais de base dependem não só das condições físico-químicas e termodinâmicas específicas de transporte e deposição para cada um deles, como também da natureza da rocha encaixante. Uma das dificuldades encontradas na utilização deste critério de classificação resulta no facto dos jazigos serem constituídos, na sua maioria, por diversas massas mineralizadas com teores de metais de base muito variáveis, podendo incluir-se, quando consideradas isoladamente, em diversos tipos.

É universalmente aceite a existência de uma zonalidade metálica característica dos DSMV que se define, do muro para o tecto dos jazigos, segundo a seguinte distribuição:



Esta sequência de zonalidade não se encontra totalmente desenvolvida em todos os tipos de DSMV e devido ao metassomatismo, metamorfismo e tectonismo a que foram submetidos, é também difícil de reconhecer esta zonalidade.

2.7.1 Enquadramento geológico-estrutural das mineralizações de Aljustrel

A mina de Aljustrel localiza-se na Faixa Piritosa Ibérica (FPI), mundialmente reconhecida pela sua riqueza em jazigos de sulfuretos maciços vulcanogénicos, vulgarmente conhecidos por pirites. Esta província metalogenética forma um arco com uma extensão de 250 km de comprimento e 30 a 60 km de largura, que abrange parte do Alentejo, do Algarve e da Andaluzia.

Os jazigos de sulfuretos da FPI encontram-se associados a uma formação geológica constituída por rochas vulcânicas e sedimentares (Complexo Vulcano-Sedimentar), formada na era Paleozóica há cerca de 352 a 330 Milhões de anos. A sua génese está relacionada com a circulação de fluidos hidrotermais (água do mar modificada e fluidos magmáticos) entre as rochas, as quais sofreram por isso, intensos processos físico-químicos de lixiviação e troca iónica. Nos locais de descarga destes fluidos formam-se, em ambiente marinho massas de sulfuretos ricas em ferro, cobre, zinco, chumbo, prata e ouro.

No centro mineiro de Aljustrel conhecem-se reservas superiores a 250 milhões de toneladas de pirite, o que faz desta mina uma das maiores da Faixa, a par de Neves

Capítulo 2 – Caracterização da área de Aljustrel

pirrotite ou magnetite como minerais subordinados. Os minerais de ganga mais comuns são o quartzo, os carbonatos, a muscovite e a clorite [VELASCO, 1998].

Os estudos microscópicos identificaram os seguintes minerais essenciais, acessórios e raros, seriados por ordem decrescente, segundo a frequência em que ocorrem nos jazigos de Feitais (Tabela 2.1) e Moinho (Tabela 2.2).

Tabela 2.1 – Minerais observados nos minérios do jazigo de Feitais [GASPAR, 1996].

Resultados observados na microscopia dos minérios de Feitais		
Mais observados	Medianam. observados	Raramente observados
Pirite (FeS_2)	Bournonite (CuPbSbS_3)	Bismuto nativo (Bi)
Blenda (ZnS)	Jamesonite $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$	Gudmundite (FeSbS)
Calcopirite (CuFeS_2)	Pirrotite (Fe_{1-x}S)	Kobellite ($\text{Pb}_5(\text{Bi,Sb})_8\text{S}_{17}$)
Tetraedrite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)	Cassiterite (SnO_2)	Magnetite (Fe_3O_4)
Tenantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)	Estanite ($\text{Cu}_2\text{PbSbS}_4$)	Hematite (Fe_2)
Galena (PbS)	Meneghinite ($\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$)	
Arsenopirite (FeAsS)	Marcassite (FeS_2)	
	Cobaltite (CoAsS)	

Tabela 2.2 – Minerais observados nos minérios do jazigo do Moinho [GASPAR, 1996].

Resultados observados na microscopia dos minérios do Moinho		
Mais observados	Medianam. observados	Raramente observados
Pirite (FeS_2)	Tetraedrite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)	Magnetite (Fe_3O_4)
Blenda (ZnS)	Bournonite (CuPbSbS_3)	Glaucodoto (Co,FeAsS)
Calcopirite (CuFeS_2)	Tenantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)	Gudmundite (FeSbS)
Galena (PbS)	Kobellite ($\text{Pb}_5(\text{Bi,Sb})_8\text{S}_{17}$)	Aikinite (PbCuBiS_3)
Arsenopirite (FeAsS)	Pirrotite (Fe_{1-x}S)	Horobetsuite ($\text{Bi,Sb}_2\text{S}_3$)
	Estanite ($\text{Cu}_2\text{PbSbS}_4$)	Meneghinite ($\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$)
	Cassiterite (SnO_2)	Betechtinite $\text{Cu}_{10}(\text{FePb})\text{SbS}_6$
	Marcassite (FeS_2)	Bismutinite (Bi_2S_3)
	Cobaltite (CoAsS)	Bismuto nativo (Bi)
	Boulangerite ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$)	Enargite (Cu_3AsS_4)
	Jamesonite $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$	Mackinawite ($\text{Fe, Ni}_9\text{S}_8$)
	Berthierite (FeSb_2S_4)	Galenobismutinite (PbBi_2S_4)
		Plagionite ($\text{PbSb}_8\text{S}_{17}$)
		Alloclasite (Co,FeAsS)

De um modo geral, tanto no jazigo de Moinhos como no de Feitais verifica-se, segundo CONDE & LEITÃO (1984) in GASPAR (1996), uma estratigrafia dos minérios em que cada nível corresponde à deposição, de muro para tecto, dos seguintes tipos: minério de grão grosseiro bandado, minério maciço de grão grosseiro a médio, minério maciço de grão fino e minério finamente bandado. A correlação entre minérios e os seus teores médios em metais é a seguinte:

- Ocorrem teores de Cu acima da média no minério grosseiro bandado;
- Os teores de Cu, Bi e Sb são mais elevados no minério grosseiro maciço;

- Os teores de Zn, Pb, As, Sn, Au e Ag são mais elevados no minério de grão fino bandado;
- Os teores de Cu, Pb e Zn são muito variáveis, mas mais baixos, no minério de grão maciço.

2.9 Actividade Mineira

A área mineira de Aljustrel contempla seis massas de pirite dispostas ao longo de uma estrutura do Complexo Vulcano-Sedimentar com cerca de 6 km. Os jazigos encontram-se distribuídos por dois alinhamentos principais distribuindo-se da seguinte forma de SE para NW: - Antiforma de Feitais: massas de **Feitais** (54 Mt) e **Estação** (>20Mt) - Antiforma SW: massas de **Algares, Moinho** (44 Mt), **S. João** (45 Mt) e **Gavião** (25 Mt).

A existência de metais facilmente recuperáveis e trabalháveis, associados a alguns relevos possivelmente importantes como locais de defesa, poderá ter incentivado a ocupação destas terras, desde tempos pré-históricos [[W₄], [W₅] e [W₆]].

À superfície, verifica-se a existência de dois grandes afloramentos de *gossans* ou chapéu de ferro, termos usados para designar os óxidos e hidróxidos de ferro enriquecidos principalmente em cobre e ouro, que resultam da alteração provocada pelos agentes atmosféricos nos sulfuretos polimetálicos originais. Este facto motivou desde muito cedo a actividade mineira em dois locais, distanciados cerca de 2,5 km, e denominados Algares e S. João [[W₄], [W₅] e [W₆]].

Os indícios mais antigos de actividade mineira (existência de escórias de fundição com teores elevados de cobre) poderão estar relacionados com a presença de populações fenícias ou cartaginesas. O auge desta época mineira remonta ao período Romano, onde decorreu uma intensa actividade mineira nos chapéus-de-ferro (*gossans*) de S. João e de Algares, identificada pelos numerosos poços e galerias subterrâneas, bem como por um vasto conjunto de utensílios de uso diário: moedas, escórias de fundição e as célebres tábuas com regulamentos relativos à actividade mineira e outras actividades económicas [[W₄], [W₅] e [W₆]].

2.9.1 A mina de S. João

A movimentação esquerda da Falha da Messejana em cerca de 2,5 km provocou um arqueamento das estruturas do soco paleozóico no sector de S. João. Por este motivo, as formações geológicas apresentam aqui direcções atípicas N85°E a N75°E. Com cerca de

45 Mt de sulfuretos e teores médios de 0.87% de Cu, 3,37% de Zn e 1,20% de Pb, o jazigo de piritite de S. João encontra-se praticamente esgotado. As três massas de sulfuretos identificadas são estreitas e estão associadas a xistos negros com piritite disseminada e passagens de brechas vulcanoclásticas e vulcanitos félsicos. O jazigo de S. João encontra-se ligado aos depósitos de Moinho, Algarres e Feitais por uma extensa galeria, localizada no piso 200 m, com um comprimento de cerca de 3700 m [[W₄] e [W₅]].

Estruturalmente, insere-se no alinhamento que contém os jazigos de Algarres, Moinho e Gavião, este último situado no bloco NW da Falha da Messejana.

Esta mina teve exploração no período romano conforme se pode ver pelos restos de galerias que foram cortadas pela exploração moderna que era feita a céu aberto. Desde a Idade Média que aqui se situavam as termas de S. João do Deserto, referidas na Carta de Doação do território à Ordem de Santiago, e que se mantiveram em actividade até finais de 1950. As suas águas eram recomendadas para o tratamento de doenças da pele, em pessoas e animais [[W₄], [W₅] e [W₆]].

A mina de S. João foi a primeira a ser licenciada em 1847, tendo a exploração sido concedida ao espanhol Sebastião de Gargamala. Aqui nasceu também o primeiro bairro mineiro de Aljustrel, em meados do séc. XIX, no local onde hoje se encontra a Pedreira de S. João.

A concessão passou posteriormente, e por breve período, para a “Lusitanian Mining Company” que praticamente não efectuou trabalhos. A concessão é então atribuída à Companhia de Mineração Transtagana que inicia então a produção em larga escala, construindo um estabelecimento metalúrgico na Herdade das Pedras Brancas, nos arredores de Aljustrel, com campos de ustulação e cementação da piritite e com ligação ferroviária à estação da Figueirinha de onde o minério era conduzido para os portos de embarque [[W₄], [W₅] e [W₆]].

A concessão mineira foi então adquirida em 1898, por um consórcio de capitais belgas que formou a “Société Anonyme Belge des Mines d'Aljustrel”, tendo mantido a concessão até 1973, posteriormente nacionalizada em 1975.

O potente chapéu de ferro de S. João permitiu que a sua exploração pudesse ser feita em corta a céu aberto. Contudo, nesta e nas outras minas, a técnica mais utilizada foi por poços e galerias, tendo-se atingido a profundidade de 425 metros.

Até aos nossos dias passou por sucessivos altos e baixos, representando as décadas de 60/80 o último grande pico da actividade mineira do concelho. Embora

temporariamente desactivada, desde 1993, a mina constitui um importante património económico e cultural [[W₄], [W₅] e [W₆]].

A última fase de mineração da mina de Aljustrel envolveu a construção, no final da década de 80, da lavaria industrial de Sto. Antão, onde o minério era processado e concentrado através de processos químicos como a flotação [[W₄], [W₅] e [W₆]].

Com a queda do preço do cobre, nos finais do séc. XIX e o início da produção do ácido sulfúrico, no início do séc. XX, as minas de S. João e de Algares passaram a laborar principalmente para a recuperação do enxofre e com a recuperação pontual de alguns subprodutos como o cobre e o ouro, a partir das cinzas da ustulação das pirites.

2.9.2 A mina de Algares

A parte superficial do jazigo de Algares foi objecto de intensa mineração na época romana, tendo sido explorada a zona de enriquecimento supergénico do jazigo fundamentalmente para cobre, prata e ouro. Testemunham esta actividade extractiva os escoriais, diversos poços e galerias mineiras e numerosos artefactos [[W₄], [W₅] e [W₆]].

Na segunda metade do séc. XIX deu-se o reinício da exploração mineira tendo a mina sido concessionada entre 1849 e 1854 a Sebastião Gargamala e, posteriormente, à firma “Lusitanian Mining Co.”. A Empresa de Mineração Transtagana deteve os direitos de exploração de S. João e Algares de 1867 a 1895, falindo porém em 1881. A companhia Fonseca, Santos e Viana é temporariamente concessionária, entre 1895 e 1898. Neste ano os direitos de exploração de Aljustrel são adquiridos pela “Société Anonyme Belge des Mines de Aljustrel”, à qual se sucede em 1956 a empresa belga “Mines d’Aljustrel S.A.”. A partir de 1973 e até à actualidade a companhia Pirites Alentejanas detém os direitos de exploração, referentes às concessões de Aljustrel e Gavião [[W₄], [W₅] e [W₆]].

Após a Segunda Guerra Mundial verificou-se um rápido aumento da produção de minérios, extraindo-se cerca de 200000 a 300000 toneladas anuais.

2.9.3 A mina de Feitais e Moinho

O esgotamento do depósito de Algares e as dificuldades geotécnicas de exploração do jazigo de S. João levaram a empresa a desenvolver um intenso esforço de prospecção iniciado na década de 50 com apoio, entre outras entidades, do Serviço de Fomento Mineiro (SFM).

Nas imediações das minas de S. João e de Algares quer subterraneamente quer a céu aberto, foram efectuadas novas descobertas de mais quatro depósitos de sulfuretos

maciços: Moinho, Feitais e posteriormente Estação e Gavião. O jazigo do Moinho é identificado em 1954 após descoberta pelo SFM da estrutura mineralizada do Cerro do Carrasco através do método Turam. Em 1964 é descoberta a massa de Feitais através de levantamento gravimétrico a cargo da “Lea Cross Geophysics”. Utilizando a mesma técnica geofísica são descobertas as massas de Estação (SFM - ano 1969) e do Gavião (Sociedade Mineira de Santiago – ano de 1970) [[W₄], [W₅] e [W₆]].

Destes quatro novos depósitos minerais, os da Estação e do Gavião nunca chegaram a ser trabalhados. O jazigo do Moinho foi explorado pela companhia Pirites Alentejanas para cobre até 1993, produzindo-se então cerca de 1,2 Mt/ano de concentrado. Por motivos económicos a mina de Aljustrel suspendeu a sua actividade extractiva entrando em fase de lavra suspensa, com a excepção da manutenção e bombagem [GASPAR, 1996].

Em Feitais foram abertos três pisos e diversas galerias, tendo chegado mesmo a iniciar-se exploração de alguns desmontes.

A aquisição da empresa Pirites Alentejanas por parte da companhia canadiana Eurozinc, em 2004, renova o interesse na exploração dos jazigos de Moinho, Feitais e Estação para a exploração de zinco [[W₄], [W₅] e [W₆]].

2.9.4 A exploração de óxidos de ferro e manganês em Aljustrel

Na região de Aljustrel encontram-se numerosas explorações de óxidos de ferro e manganês representadas por pequenas cortas e galerias abandonadas.

A ocorrência deste tipo de explorações é algo esparsa e está representada pela existência de hematite (Fe₂O₃) e pirolusite (MnO₂), claramente associadas a níveis de jaspes, chertes, xistos borra-de-vinho e xistos siliciosos da Formação do Paraíso, do topo do Complexo Vulcano-Sedimentar. As zonas de oxidação e de enriquecimento supergénico destes jazigos foram exploradas essencialmente durante o séc. XIX por pequenas companhias de carácter familiar. Na região de Aljustrel este tipo de actividade levou entre 1869 e 1873 à constituição das seguintes concessões mineiras: Cabeço do Moinho, Herdade de Monte Ruas, Serra dos Feitais, Cerro da Cabeça do Homem, Malpique, Nossa Senhora do Castelo, Moinho Velho, Penedões, Mangancha, Moinho de Vale S. João e Sto. Antão [[W₄], [W₅] e [W₆]].

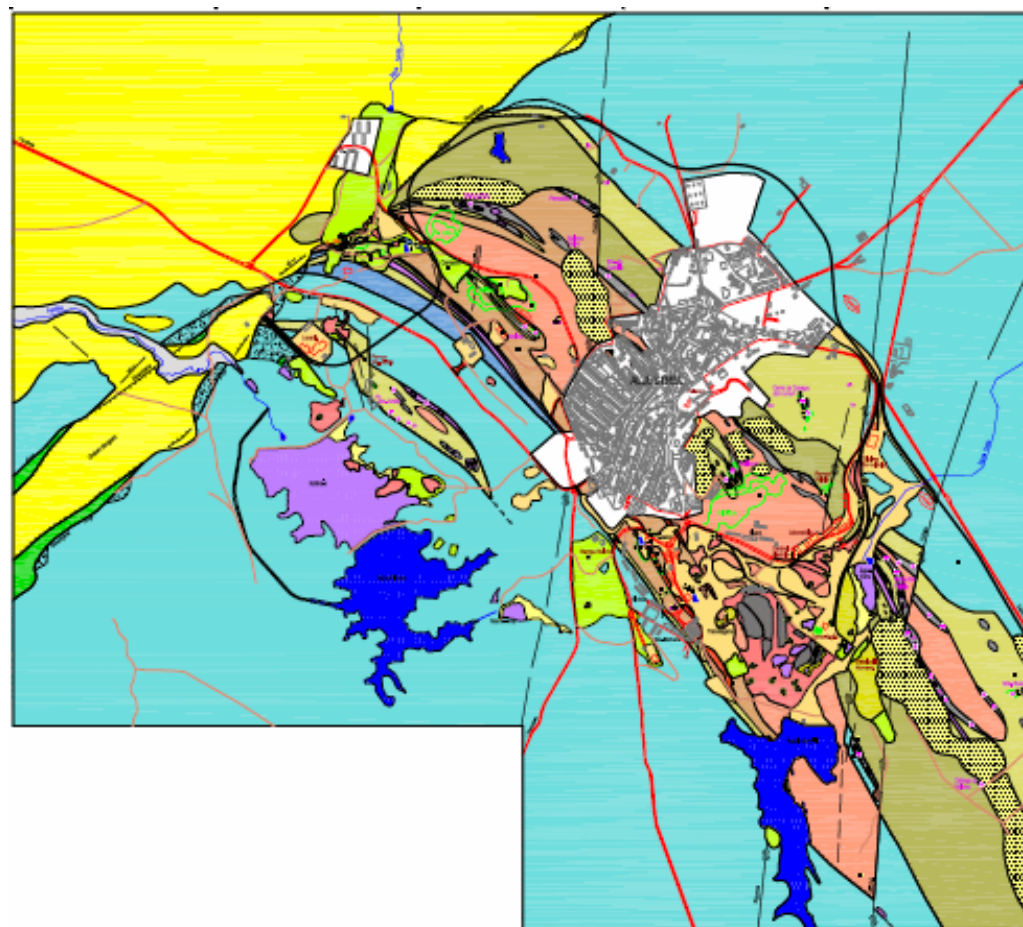


Figura 2.7 – Carta Geológica e Mineira (MATOS, 2006).

MINA DE ALJUSTREL - Carta Geológico-Mineira

Geologia

- Aluviões
- Depósitos de vertente
- Bacia Terciária do Sado: sedimentos indiferenciados
- Dolerito associado à Falha da Messejana (Jurássico Méd.), metamorfismo de contacto:
- Soco da Zona Sul Portuguesa:
 - Fm. de Mértola (Viseano Sup.) - xistos e grauvaques (flysch)
- Faixa Pirítica Ibérica:
 - Complexo Vulcano-Sedimentar (Fameniano Sup.-Viseano Inf.):
 - Fm. Canal da Bai - xistos, xistos negros, raros grauvaques
 - Fm. Paraíso - xistos, filitos, volcanoclasticas, xistos borra-de-vinho (Bv), jaspes (J) e chertes (Ch)
 - Sulfuretos maciços polimetálicos, chapéu de ferro
 - Vulcanitos felsícos sericíticos, v. quartzo-feldspatofíricos, v. felsícos com xistosidade muito penetrativa - (v. da "Mina", v. "Verde", v. "Megacrístais")
 - Fm. S. João Fm. - xistos negros com pirite disseminada
- Massas de pirite de Aljustrel - projecção à superfície:
- Óxidos de Fe - Mn, minas abandonadas:
- Falha normal, f. inversa, deslizeamento, sentido do movimento:

Cartografia geológica e mineira: João X. Matos, José G. Leal, Sara Ribeiro INETI (DPMM) 2005

Centro Mineiro de Aljustrel

- Escobreiras de pirite britada
- Escórias romanas
- Escobreiras de vulcanitos, pirite e xistos
- Erosão acentuada
- Drenagem ácida
- Tanques de cementação de Cu
- Aterro
- Área urbana
- Águas ácidas
- Subsidência
- Efluentes ácidos
- Bacias de decantação
- Águas límpidas

Património Mineiro

- Malacate (poço principal)
- Chaminé da Transtagana
- Galeria moderna, g. romana
- Poço moderno, p. romano
- Edifício mineiro
- Poço ventilador, tela de transporte de minério
- Central eléctrica
- Pedreira de enchimento ou corta
- Caminho de ferro moderno, desactivado
- Estrada, caminho, linha de água

Edição digital: João X. Matos, Sara Ribeiro INETI (DPMM) 2005

2.10 Fontes de contaminação ambiental

O resultado duma exploração mineira com séculos de existência, embora com lavra descontínua, onde se utilizaram várias metodologias de trabalho a fim de extrair diferentes metais em diferentes épocas, reflecte-se actualmente em vastas áreas ocupadas por escomboreiras com minério, escórias e rochas encaixantes das mineralizações de sulfuretos. Alguns desses impactos relacionam-se directamente com a actividade extractiva de minérios sulfuretados, destacando-se a presença de escomboreiras constituídas por materiais reactivos, solos contaminados e águas ácidas (Figura 2.7).

Durante a quase totalidade do séc. XIX e séc. XX e durante o período romano, o minério era tratado em Algaes. Aqui, nas suaves encostas da margem esquerda do vale da ribeira de Água Forte, foram depositados escoriais romanos e, desde o séc. XIX, escomboreiras de pirite britada e de pirite ustulada (Figura 2.8).



Figura 2.8 – Escomboreiras de pirite britada e de pirite ustulada.

Nas Pedras Brancas, cerca de 6 km a ESE de Aljustrel, situam-se as escomboreiras de escórias modernas (Figuras 2.9 e 2.10), os campos de cementação, onde através de processos de lixiviação com águas ácidas se obtinha cemento de cobre, e ainda as bases

Capítulo 2 – Caracterização da área de Aljustrel

das teleiras de ustulação do minério, uma vasta área abandonada em 1875 e na qual, ainda hoje, não cresce vegetação devido à drenagem ácida do minério.



Figura 2.9 – Escombreiras modernas.



Figura 2.10 – Escombreiras modernas.

O cobre metálico era obtido em Algaes através do processo de cementação em que se utilizavam águas muito ácidas, ricas em metais, bombeadas do interior da mina. Estas

águas eram ainda enriquecidas em cobre através da sua circulação sobre escombreyras de minério britado, o qual sofria um processo de lixiviação química.



Figura 2.11 – Tanques de cementação.



Figura 2.12 – Águas férreas resultantes da cementação (pH < 3): Rib^a Água Forte.

Capítulo 2 – Caracterização da área de Aljustrel

Os efluentes eram concentrados em tanques de cementação onde se lhe juntava sucata, obtendo-se o cobre por troca iónica com o ferro (Figura 2.11). As águas férreas resultantes da cementação eram posteriormente drenadas para a barragem próxima e daí para o vale, caracterizando-se por uma tonalidade avermelhada e um pH muito ácido (<3), justificando o nome da ribeira (Água Forte) (Figura 2.12).

Nas minas de Aljustrel existem diversas escombreyras nas quais os materiais acumulados apresentam uma elevada percentagem de sulfuretos. A alteração destes sulfuretos gera escorrências ácidas – AMD, com características de águas sulfatadas férricas.

As águas de escorrência das escombreyras, provenientes da infiltração das águas pluviais no material acumulado, assim como as águas provenientes da drenagem ácida das minas que contactam directamente com os filões mineralizados, apresentam frequentemente teores elevados de metais dissolvidos, resultantes de processos químicos de dissolução de fases mineralógicas ricas em sulfuretos, espécies susceptíveis de serem oxidadas pelo oxigénio das águas pluviais [OLIVEIRA *et al.*, 2002]. A geração de águas ácidas (**drenagem ácida de mina**) provoca um impacto significativo na rede hidrográfica quer da zona sul da vila (Ribeira de Água Forte) quer na região norte da mesma (Ribeira da Água Azeda e Barranco do Farrôbo) (Figura 2.13).



Figura 2.13 – Foto do local Porto de Beja, na Ribeira de Água Azeda.

Para além das escombrelas, a área em estudo apresenta outros problemas, nomeadamente a existência de diversas barragens com diferentes capacidades que contêm águas limpas, águas ácidas e ainda estéreis de lavarias, o que originou problemas ambientais e de estabilidade; as drenagens ácidas provenientes dos trabalhos subterrâneos, contendo materiais reactivos, originaram contaminação de solos e de linhas de água; verificou-se também a presença de impactos visuais derivados da existência de diversas escavações de grandes dimensões, barragens, escombrelas e edificações arruinadas (Figura 2.14).



Figura 2.14 – Impactos visuais derivados de escavações de grandes dimensões, barragens, escombrelas e edificações arruinadas.

Existem várias opções passíveis de adoptar com o objectivo de minimizar os efeitos causados e recuperar o meio ambiente, tais como técnicas preventivas e técnicas correctivas que são aplicáveis tanto ao complexo mineiro subterrâneo como às áreas da superfície afectadas e degradadas pela actividade mineira.

2.11 Flora da região de Aljustrel

Na região Mediterrânica, desde há muito que as formações climáticas primitivas (de florestas) cederam a sua posição a formações arbustivas e herbáceas, normalmente através de arroteias, mais ou menos associadas a práticas “agro-pastoris”. Assim, devido essencialmente a estas actividades, das florestas de outrora apenas poderemos observar

pequenos fragmentos dispersos na paisagem que parecem verdadeiras “mantas de retalhos”, os quais testemunham a potencialidade destes territórios. Por outro lado, como as condições do substrato se degradaram, de forma acentuada, a sucessão ecológica é muito lenta e nalguns casos dificilmente atingirá o clímax local.

A mina de Aljustrel é marcada por um clima Mediterrânico, com Verão quente e seco. Como resultado destas condições climáticas peculiares surge uma vegetação bem adaptada à escassez de água e ao calor, dominada por espécies designadas xerófilas (espécies que vivem em meios secos com acentuado défice de água na atmosfera e no solo.) e esclerófilas (vegetais lenhosos xerófilos, verdes todo o ano, característicos da região mediterrânica e de outros climas análogos).

Assim, são características as comunidades de azinheira (*Quercus rotundifolia*) e de carrascos (*Quercus coccifera*), bem como de resquícios de sobreiros (*Quercus suber*). Como resultado da destruição das formações anteriormente referidas surgem frequentemente nos estratos arbustivos, espécies do género *Cistus*, onde merece especial destaque a esteva (*Cistus ladanifer*), normalmente acompanhada por outras cistáceas como a roselha (*Cistus crispus*) e o sargaço (*Cistus salvifolius*). Ainda nestas situações de solos degradados surgem outras plantas xerofíticas muito características, como é o caso do rosmaninho (*Lavandula luisieri*) e da espinhosa (*Genista hirsuta*), entre muitas outras.

A marcar ainda esta paisagem, salienta-se a presença, bem visível, das plantações de eucaliptos ao longo de todo o complexo mineiro, substituindo a vegetação potencial natural desta zona. Tal facto, deve-se simultaneamente às condições ecológicas, bem como à legislação vigente, que obriga as explorações mineiras a procederem a plantações de vasto arvoredor, a fim de limitar a acção dos gases, fumos sulfurosos e poeiras libertados pelos trabalhos industriais. A plantação de eucaliptais foi um recurso utilizado para combater esse problema, uma vez que é uma espécie de crescimento rápido e a sua madeira também era utilizada no funcionamento da mina.

3.1 Introdução

Quando se efectua um estudo de Geoquímica Ambiental é essencial identificar os elementos poluentes presentes nos diversos meios amostrais. Os métodos de análise hoje disponibilizados são muito eficazes e precisos, o que tornou possível a determinação rigorosa do tipo de poluente, a sua origem e a forma em que se encontra.

As campanhas de amostragem tiveram como principal objectivo analisar os padrões de distribuição dos elementos químicos seleccionados e identificar potenciais áreas de risco. Esta análise teve como base o grau de contaminação manifestado pelas amostras e a relação água/sedimento/diatomáceas.

Este capítulo apresenta uma breve abordagem às técnicas de amostragem e métodos analíticos utilizados na análise dos meios amostrais seleccionados.

3.2 Amostragem

A amostragem de águas superficiais foi realizada durante um ano, em quatro períodos de amostragem: 5 de Maio e 16 de Dezembro de 2005 e 17 de Março e 30 de Junho de 2006. Na campanha de amostragem de 16 de Dezembro de 2005, colheu-se também uma amostra de água na lagoa ácida (à saída da mina).

A amostragem de sedimentos de corrente foi realizada em três períodos de amostragem: 5 de Maio de 2005 e 17 de Março e 30 de Junho de 2006. Estas amostras foram colhidas nos mesmos locais onde se colheram as amostras de águas superficiais.

A figura 3.1 apresenta a distribuição espacial das amostras de águas superficiais e sedimentos de corrente. Foram colhidas 8 amostras de águas superficiais em 8 locais de amostragem: três na Ribeira do Roxo (locais B: Roxo, C: Porto Ferreira e D: Jungeiros), uma na Ribeira de Água Azeda (local E: Água Azeda) e quatro na ribeira Água Forte (locais A: Barragem das Águas Industriais, na zona mais a montante desta ribeira, F: Água Forte, G: Ponte do Curval e H: Porto de Beja).

O local A (Barragem da Águas Industriais – Figura 3.2) não apresenta variações de caudal nas diferentes campanhas, uma vez que se trata de uma barragem. Um aspecto a salientar foi a presença de espuma na água.



Figura 3.2 – Aspecto do local A na colheita de Junho de 2006.



Figura 3.3 – Aspecto do local B nas colheitas de Dezembro de 2005 (a) e Março de 2006 (b).

O local B (Figura 3.3) apresentou sempre água parada, com coloração escura, e muita vegetação, mas com variações de caudal consideráveis. Apresentou maior caudal, nas campanhas de Dezembro de 2005 e Março de 2006 e menor caudal, em Maio de 2005 e Junho de 2006.

Os locais C e D (Figura 3.4) apresentaram comportamento sazonal semelhante (não foram tiradas fotografias do local D): maior caudal, água límpida e mais vegetação nas campanhas de Dezembro de 2005 e Março de 2006 e o contrário nas restantes campanhas.

No local E (Figura 3.5) só foram efectuadas duas colheitas (Dezembro de 2005 e Março de 2006), devido ao facto de em dois momentos de amostragem, a Ribeira da Água Azeda estar seca.



Figura 3.4 – Aspecto do local C na colheita de Junho de 2006.



Figura 3.5 – Aspecto do local E na colheita de Dezembro de 2005.



(a)

(b)

Figura 3.6 – Aspecto do local F na colheita de Março (a) e Junho de 2006 (b).

Este local não apresentou variações nas duas campanhas amostradas.

O local F (Figura 3.6) apresentou apenas diferenças no caudal das águas.

O local G (Figura 3.7) apresentou sempre as mesmas características em todas as campanhas: água estagnada e acastanhada.



Figura 3.7 – Aspecto do local G na colheita de Dezembro de 2005 (a) e Junho de 2006 (b).

O local H (Figura 3.8) apresentou características semelhantes em todos os momentos de amostragem (não foi efectuada colheita em Maio de 2005, uma vez que o local estava seco), sendo de salientar que neste local há a junção das águas ácidas das minas com as águas provenientes da ETAR, o que leva à formação de um precipitado de CaSO_4 . As amostras foram colhidas antes da confluência das águas, sendo amostras de água representativas da drenagem ácida de mina.



Figura 3.8 – Aspecto do local H na colheita de Dezembro de 2005 (a) e Junho de 2006 (b).

Capítulo 3 – Técnicas de Amostragem e Métodos Analíticos

Na tabela 3.1 encontram-se resumidas as características dos locais de amostragem.

Tabela 3.1 – Coordenadas geográficas e características dos locais de amostragem. A latitude e longitude são fornecidas em relação ao datum EURO50.

Est.	M	P	Caudal	Turb.	Tipo	Cor	Veget.
A	57444628	41910000	B	L	Corrente	Azul escura	E
B	57618723	41999023	M	T	Estagnada	Azul escura	Ab
C	57392105	42000740	B	L	Corrente	Incolor	Ab
D	56994163	41986639	B	L	Corrente	Incolor	Ab
E	57088219	41976934	M	L	Corrente	Avermelhada	E
F	57523656	41994278	M	T	Estagnada	Avermelhada	E
G	57600514	41947942	M	T	Estagnada	Acastanhada	Ab
H	57548561	41934101	M	T	Corrente	Avermelhada	E

Caudal: B – Baixo; M – Médio; Turb- Turbidez: L – Límpida, T – Turva; Veget. - Vegetação: E – Vegetação escassa, Ab – Vegetação abundante.

3.3 Tratamento e análise de amostras de sedimentos de corrente

Em cada local de amostragem colheu-se cerca de 3 kg de amostra. A quantidade de amostra colhida dependeu da natureza do leito (existência de uma percentagem apreciável de material fino). Em alguns locais colheu-se uma amostra compósita. Entende-se, neste caso, uma amostra para a qual contribuem várias sub-amostras, colhidas dentro de um círculo com raio de 1m, estando o ponto central posicionado no local original de amostragem. Retirada a camada superficial do sedimento, cada amostra foi colhida a uma profundidade de cerca de 15 cm, colocada e transportada num saco de plástico devidamente fechado e etiquetado.

No laboratório, as amostras foram secas em estufa, a uma temperatura de 50°C até se atingir um peso constante. Posteriormente, os materiais com dimensões superiores a 2 mm, tais como calhaus e restos de vegetais foram removidos e as amostras foram desagregadas e peneiradas com um crivo de malha 177 µm.

O material inferior a 177 µm foi armazenado em sacos plásticos devidamente referenciados. Posteriormente, o material retido foi moído mecanicamente. Todo este processo foi executado com especial cuidado, a fim de se evitarem contaminações das amostras. As amostras (0,5g) foram decompostas utilizando 3 ml de uma solução mistura de 2 ml HCl (c) - 2 ml HNO₃ (c) – 2 ml H₂O, a 95°C, durante uma hora. Em seguida, foi efectuada uma diluição com água desmineralizada até perfazer 10ml por amostra. As

soluções foram analisadas por Espectrometria de Emissão de Plasma Inductivo (ICP-ES) para 36 elementos químicos (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn e Zr, num laboratório canadiano acreditado (ACME Anal. ISO 9002 Accredited Lab-Canada). A precisão analítica foi determinada por análise de materiais de referência e amostras em duplicado, em cada local de amostragem.

Na tabela 3.2 apresentam-se os limites de detecção para os vários elementos químicos.

Tabela 3.2 – Limites de detecção do método analítico (ICP-ES) utilizado na análise das amostras de sedimentos de corrente.

Element	ICP – ES	Element	ICP – ES	Element	ICP – ES	Element	ICP – ES
Ag	0,5 ppm	Cr	2 ppm	Ni	2 ppm	V	2 ppm
Al	0,01 %	Cu	2 ppm	P	0,02 %	W	4 ppm
As	5 ppm	Fe	0,01 %	Pb	5 ppm	Y	0,1 %
Au	4 ppm	K	0,01 %	Sb	5 ppm	Zn	2 ppm
Ba	1 ppm	La	2 ppm	Sc	1 ppm	Zr	2 ppm
Be	1 ppm	Mg	0,01%	Sn	2 ppm		
Bi	5 ppm	Mn	5 ppm	Sr	2 ppm		
Ca	0,01 %	Mo	2 ppm	Th	2 ppm		
Cd	0,4 ppm	Na	0,01 %	Ti	0,01 %		
Co	2 ppm	Nb	2 ppm	U	10 ppm		

No anexo I apresentam-se os resultados das análises químicas efectuadas nas amostras de sedimentos de corrente, para os elementos seleccionados, nos respectivos locais de amostragem.

3.4 Tratamento e análise de amostras de águas superficiais

Previamente a qualquer recolha procedeu-se à monitorização *in situ* dos seguintes parâmetros: pH, condutividade eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para os quais foi utilizada uma multisonda WTW® Multiline P4 SET. A calibração do eléctrodo de pH e da sonda de condutividade foi efectuada no laboratório. A determinação da temperatura foi efectuada simultaneamente à determinação do valor de pH, já que o medidor de pH possuía uma sonda de temperatura incorporada.

O pH e a condutividade foram também medidos no laboratório: o pH com um aparelho Crison-Hanna (HI 8014) calibrado com duas soluções tampão de Tritisol, com pH 4,0 e

Capítulo 3 – Técnicas de Amostragem e Métodos Analíticos

7,0 e a medição da condutividade foi efectuada com um condutivímetro Cole-Parmer (1481-50 Model), após calibração com uma solução padronizada de KCl, a uma temperatura de 25°C.

Para a colheita de um litro de água por local de amostragem foram utilizados frascos de polietileno lavados previamente com um detergente alcalino, enxaguados com uma solução de HNO_3 – 4N e em seguida com água desmineralizada. Os frascos foram também enxaguados com a água a amostrar para evitar possíveis contaminações.

Foram tomadas medidas adicionais de preservação das amostras de acordo com as normas propostas pela EPA [UNITED STATES ENVIRONMENTAL AGENCY, 1982], ASTM [AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1984] e pelo WORKING PARTY ON STABILIZATION OF SAMPLES FROM THE HIDROCHEMISTRY TEAM OF THE GERMAN CHEMISTS ASSOCIATION (1980). A conservação das amostras foi efectuada a uma temperatura de 4°C. SCALF [in COLETO FIANO & MAESTRO SALMERON, 1998] considera que a refrigeração a temperaturas inferiores ou próximas da congelação é o melhor método de preservação.

Com o intuito de determinar as concentrações dos elementos maiores e vestigiais nas amostras de água, um volume de 250 ml de cada amostra foi filtrado com filtros de membrana Millipore de 0,45µm, usando um sistema de filtragem pressurizado. As amostras destinadas à determinação dos cátions metálicos foram acidificadas com HNO_3 concentrado, até se atingir um valor de pH inferior a 2.

No laboratório de ensaios do IDAD – Instituto do Ambiente e Desenvolvimento – com acreditação IPAC L0313, foram efectuados os ensaios para a determinação do azoto amoniacal (NH_4^+), nitratos (NO_3^-) e nitritos (NO_2^-) (as amostras de águas superficiais utilizadas para a análise destes três parâmetros não sofreram nenhum processo de conservação ou tratamento antes de chegarem ao IDAD, com excepção da congelação).

Foram utilizados os seguintes métodos analíticos: para o azoto amoniacal – Método Interno do Laboratório do IDAD 02 – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW) 4500 – NH_3 B e C, Titulimetria; para os nitratos – adapt. SMEWW 4500 – NO_3 E, Colorimetria; para os nitritos – adapt. SMEWW 4500- NO_2 B, Colorimetria.

A análise multielementar foi efectuada por ICP-MS para 72 elementos: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, SO_4^{2-} , Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr, num Laboratório Canadiano Acreditado - ACME Anal. ISO 9002 Accredited Lab-Canada).

A determinação das concentrações de HCO_3^- foi efectuada por titulação com H_2SO_4 a 0.16N no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Em alguns pontos de amostragem, devido à elevada acidez ($\text{pH} < 3$) das águas, não foi possível efectuar a respectiva titulação.

Na tabela 3.3 apresentam-se os limites de detecção para os vários elementos químicos.

Tabela 3.3 – Limites de detecção do método analítico (ICP-MS) utilizado na análise das amostras de águas de superfície.

Element	ICP – MS	Element	ICP – MS	Element	ICP – MS	Element	ICP – MS
Ag	0,05 ppb	Eu	0,01 ppb	Na	50 ppb	Si	1 ppb
Al	1 ppb	Fe	10 ppb	Nb	0,01 ppb	Sm	0,05 ppb
As	0,5 ppb	Ga	0,05 ppb	Nd	0,01 ppb	Sn	0,05 ppb
Au	0,05 ppb	Gd	0,01 ppb	Ni	0,2 ppb	Sr	0,01 ppb
B	20 ppb	Ge	0,05 ppb	Os	0,05 ppb	Ta	0,05 ppb
Ba	0,05 ppb	Hf	0,02 ppb	P	20 ppb	Tb	0,01 ppb
Be	0,05 ppb	Hg	0,1 ppb	Pb	0,1 ppb	Te	0,05 ppb
Bi	0,05 ppb	Ho	0,01 ppb	Pd	0,2 ppb	Th	0,05 ppb
Ca	50 ppb	I	1 ppb	Pr	0,01 ppb	Ti	10 ppb
Cd	0,05 ppb	In	0,01 ppb	Pt	0,01 ppb	Tl	0,01 ppb
Ce	0,01 ppb	Ir	0,05 ppb	Rb	0,01 ppb	Tm	0,01 ppb
Cl	1 ppm	K	50 ppb	Re	0,01 ppb	U	0,02 ppb
Co	0,02 ppb	La	0,01 ppb	Rh	0,01 ppb	V	1 ppb
Cr	0,5 ppb	Li	1 ppb	Ru	0,05 ppb	W	0,1 ppb
Cs	0,01 ppb	Lu	0,01 ppb	S	1 ppm	Y	0,01 ppb
Cu	0,1 ppb	Mg	50 ppb	Sb	0,05 ppb	Yb	0,01 ppb
Dy	0,01 ppb	Mn	0,05 ppm	Sc	0,05 ppb	Zn	0,5 ppb
Er	0,01 ppb	Mo	0,1 ppb	Se	0,5 ppb	Zr	0,5 ppb

No anexo II apresentam-se os resultados das análises efectuadas nas amostras de águas de superfície, na zona sob influência das minas de Aljustrel.

3.4.1 Método de determinação isotópica do Sr

Para a determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de água superficial foram efectuadas duas campanhas de amostragem: 16 de Dezembro de 2005 e 17 de Março de 2006, nos oito locais seleccionados.

A determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi realizada no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA) (após a filtração das amostras de água,

como descrito anteriormente para a análise multielementar das águas superficiais) de acordo com os procedimentos internos do mesmo, e de que se irá fazer uma descrição sucinta.

As amostras depois de acidificadas com 1 ml de HNO_3 concentrado foram concentradas por evaporação e depois dissolvidas com uma mistura de HF/HNO_3 em cápsulas de teflon (Savillex®) sobre placa de aquecimento. Após evaporação da solução resultante, as amostras foram dissolvidas com HCl (6,2N) e sujeitas a um processo de cromatografia iónica em colunas de resina catiónica (AG8 50W Bio-Rad) onde o Sr foi isolado dos restantes elementos da matriz. Todos os reagentes utilizados na preparação das amostras foram purificados por bi-destilação e a água ultra pura (18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$) foi obtida por um sistema Milli-Q Element (Millipore).

A determinação da composição isotópica foi realizada num espectrómetro de massa de ionização térmica (TIMS – thermal ionization mass spectrometer) VG Sector 54. As amostras de Sr foram depositadas em filamento central de Ta com H_3PO_4 (1N) e analisadas com intensidades de feixe de 1-2V para o ^{88}Sr , os dados isotópicos foram corrigidos segundo a lei de fraccionamento exponencial de acordo com a razão $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0,1194$. A análise regular do padrão de espectrometria de massa SRM-987 resultou no seguinte valor: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710263 \pm 6$ (N=24; lim. conf. 95%).

3.5 Amostragem e métodos analíticos para análise das comunidades de diatomáceas (Reino Vegetal – Divisão Heterokontophyta – Classe Bacillariophyceae)

O material diatomológico foi amostrado segundo as recomendações de PRYGIEL e COSTE (2000) em relação à escolha do local de amostragem, aos procedimentos de colheita das amostras e à preparação do material diatomológico. Em estudos de avaliação biológica da qualidade das águas, as rochas são o substrato escolhido, no entanto, quando este substrato não existe ou quando a recolha da superfície das rochas não é representativa do local, é recolhida a comunidade de diatomáceas epifíticas (superfície das plantas) ou epipsâmicas (superfície do sedimento) [KING *et al.*, 2006]. As amostras epifíticas foram obtidas por espremedura da vegetação da linha de água, para um recipiente; quando o sedimento foi o substrato seleccionado, efectuou-se a recolha da amostra com uma seringa de plástico (Figura 3.9).

Para a recolha das amostras da superfície das rochas (diatomáceas epilíticas) raspam-se, com uma escova de dentes, pedras imersas de tamanho considerável,

localizadas a profundidades entre os 20 e os 50 cm e que não se apresentavam colonizadas por algas filamentosas.

A amostragem foi efectuada, sempre que possível, em locais não ensombrados, onde a velocidade de corrente da água se situava entre os 0,1 e os 1,6 m/s (devido ao pequeno caudal das ribeiras e fraca velocidade de corrente, nem sempre foi possível amostrar com esta velocidade).

Todas as amostras recolhidas neste estudo foram divididas em duas sub-amostras, com um volume de 50 ml cada.



Figura 3.9 – Foto da colheita de diatomáceas epilíticas (raspagem de rochas).

A sub-amostra correspondente à amostra viva foi recolhida em frascos de plástico e utilizada para o estudo. A outra sub-amostra foi recolhida em frascos de vidro e fixada no campo, com uma solução de formol (5%), ficando como reserva para posterior análise.

No laboratório procedeu-se à oxidação das amostras vivas através da adição de ácido nítrico (HNO_3), a 65% e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), à temperatura ambiente durante 24 horas até se eliminar por completo a matéria orgânica. Posteriormente o material foi centrifugado várias vezes, durante 5 minutos a 1500 rpm, de forma a eliminar o excesso de ácido.

Capítulo 3 – Técnicas de Amostragem e Métodos Analíticos

Em seguida foram efectuadas preparações definitivas das amostras oxidadas, em lâminas, utilizando uma resina denominada Naphrax®.

Nas preparações para o microscópio electrónico de varrimento foi colocada uma gota de material oxidado num suporte metálico previamente coberto com uma película de carbono. O suporte com o material foi recoberto por uma liga de ouro-paládio.

As frústulas das diatomáceas foram identificadas e medidas, quando necessário, num microscópio óptico composto (Leitz Biomed 20 EB) utilizando a objectiva de 100X (A.N. 1,32); foram contadas 400 valvas para cada amostra recolhida.

As fotografias foram obtidas por Microscopia Electrónica de Varrimento (JEOL-JSM 5400).

As identificações taxonómicas das espécies de diatomáceas foram realizadas com o auxílio das floras de GERMAIN (1981), de KRAMMER & LANGE-BERTALOT (1986; 1988; 1991a; 1991b; 2000), de ROUND *et al.* (1990) e de PRYGIEL & COSTE (2000).

CAPÍTULO 4
Efeito da Drenagem Ácida de Minas nos sedimentos de corrente

4.1 Introdução

Os sedimentos de corrente podem actuar como transportadores de possíveis fontes de poluição, uma vez que os metais não estão permanentemente fixos ao substrato e podem ser libertados na coluna de água devido a alterações ambientais [FÖRSTNER, 1995 in PATINHA, 2002].

A disponibilidade e toxicidade dos elementos vestigiais associadas aos sedimentos dependem de factores específicos, tais como: as propriedades dos sedimentos, o potencial redox e o quimismo da água. Nas camadas oxidadas de sedimento, os oxihidróxidos de Mn e Fe e o carbono orgânico particulado controlam a disponibilidade dos elementos vestigiais, enquanto que nas camadas de sedimento anóxicas, os factores mais importantes são o pH e os sulfuretos [LANDNER, 2004]. Os sedimentos dos locais em estudo pertencem à primeira categoria.

Para caracterizar os sedimentos de corrente, procedeu-se à colheita de 20 amostras representativas da zona em estudo (Figura 3.1), durante três campanhas.

A matriz de dados, descrita no anexo I, é composta por 20 indivíduos e 36 variáveis correspondentes aos teores de Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn e Zr.

A primeira linha das tabelas de dados reporta-se ao número atribuído a cada amostra apresentando a indicação do número da campanha. As linhas M e P reportam-se às coordenadas das amostras e as linhas subsequentes referem-se aos teores dos vários elementos.

4.2. Aplicação da Análise Estatística Univariada

A Estatística Descritiva desenvolveu um conjunto de medidas de síntese e de representações gráficas cujo objectivo é descrever e resumir um conjunto de dados e pesquisar as estruturas anómalas presentes [SOUSA, 1999]. Para cada elemento foi efectuado o tratamento estatístico univariado, onde se calcularam, para as variáveis em estudo, a média, a mediana, o mínimo, o máximo e o desvio padrão. Para o tratamento estatístico univariado utilizaram-se os seguintes programas: *STATISTICA* e *GRAPHER*. Os parâmetros estatísticos (média, mediana, mínimo, e máximo) calculados para os teores de Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U e Zn nos sedimentos de corrente estão apresentados na tabela 4.1.

Capítulo 4 – Efeito da DAM nos sedimentos de corrente

Tabela 4.1 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (20 amostras) considerando a fracção granulométrica <170 μ m (as concentrações estão expressas em mg. kg⁻¹).

	N	Média	Mediana	Mínimo	1º Q	3º Q	Máximo	D.P.
Ag	20	1,6	0,5	0,05	0,1	1,9	10,3	2,66
Al	20	38255	42000	7900	18400	55600	72000	21554,03
As	20	518	168	17	46	1045	2490	693,63
B	20	3	0	0	0	2	7	2
Ba	20	219	216	33	92	354	441	132,52
Be	20	1,4	1,0	0	0	2	3	0,6462
Ca	20	5745	1900	100	1300	6200	30400	8679,71
Cd	20	0,79	0,70	0,1	0,2	1,1	3	0,79
Co	20	13	14	6,6	9	17	23,1	4,76
Cr	20	57	52	28	38,4	72	109,4	21,80
Cu	20	350	361	31,2	214,3	575,4	843,1	239,42
Fe	20	83050	56100	26300	41400	124300	213300	59155,09
K	20	849,5	930	50	150	1410	2080	601,87
La	20	17	15	4	13	22,8	37,1	8,59
Mg	20	4405	4200	2300	3100	5500	8400	1692,55
Mn	20	696	718	155	392	938	2113	442,96
Na	20	5848	6070	160	370	9840	13980	4610,73
Ni	20	25	23	11,8	20,6	30	44,7	8,57
P	20	682	500	190	370	750	2770	588,48
Pb	20	472	244	17,6	55,8	498,6	2626,6	741,77
S	20	9768	3000	250	1000	13000	5200	14609,27
Sb	20	45,1	9,3	0,9	3,2	36,2	311	87,22
Sr	20	85	81	11	21	163	192	63,84
U	20	1,6	1,8	0,3	1,1	2,5	3	0,83
Zn	20	392	390	81	216	580	1009	276,95

1º Q – 1º Quartil; 3º Q – 3º Quartil; D.P. – Desvio padrão;

Foram excluídos da análise estatística os elementos Au, Bi, Mo, Nb, Sc, Sn, Th, Ti, V, W, Y e Zr por apresentarem todos os valores abaixo do limite de detecção.

A tabela 4.2 apresenta os valores do coeficiente de assimetria para as variáveis estudadas.

Tabela 4.2 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos (20 amostras) considerando a fracção granulométrica <170 μ m (as concentrações estão expressas em mg. kg⁻¹).

	N	Média	Mediana	C.V.	S	S'
Ag	20	1,6	0,5	1,6372	2,3585	0,6264
Al	20	38255	42000	0,5634	-0,2281	-0,1007
As	20	518	168	1,3384	1,627	0,3506
B	20	3	0	0,6667	-2,3246	1,5
Ba	20	219	216	0,6049	0,2822	0,0118
Be	20	1,4	1,0	0,4523	-2,9418	0,2143
Ca	20	5745	1900	1,5108	2,0735	0,7847
Cd	20	0,79	0,70	1,0016	1,8182	0,0944
Co	20	13	14	0,3715	0,7004	-0,1237
Cr	20	57	52	0,3813	0,8578	0,1537
Cu	20	350	361	0,6837	0,3088	-0,0305
Fe	20	83050	56100	0,7123	1,0347	0,3251
K	20	849,5	930	0,7085	0,127	-0,0639
La	20	17	15	0,4929	0,6027	0,248
Mg	20	4405	4200	0,3842	1,0555	0,0854
Mn	20	696	718	0,6369	1,7508	-0,0412
Na	20	5848	6070	0,7885	0,1941	-0,0235
Ni	20	25	23	0,3448	0,7972	0,2197
P	20	682	500	0,8629	2,7087	0,4789
Pb	20	472	244	1,5709	2,3112	0,5149
S	20	9768	3000	1,4957	1,9587	0,564
Sb	20	45,1	9,3	1,9312	2,5995	1,0868
Sr	20	85	81	0,7476	0,4031	0,031
U	20	1,6	1,8	0,5095	-0,069	-0,1179
Zn	20	392	390	0,707	0,8825	0,0047

C.V. – Coeficiente de variação; S – Assimetria; S' – Assimetria dos valores logaritmizados

Tendo em conta a análise das tabelas 4.1 e 4.2 e os teores totais (Anexo I) verifica-se que:

- as variáveis Ag, As, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, P, Pb, S e Sb apresentam claramente distribuições assimétricas positivas;
- as variáveis Al, B, Be e U, apresentam distribuições assimétricas negativas;
- as variáveis Ag, Al, As, Ca, Fe, K, Pb, S e Sb apresentam valores distintos da média e mediana, podendo indiciar a presença de “outliers”;

Capítulo 4 – Efeito da DAM nos sedimentos de corrente

- de acordo com os valores de S' estas apresentam uma distribuição do tipo lognormal.

A figura 4.1 apresenta os diagramas de extremos e quartis para as variáveis Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb e Zn.

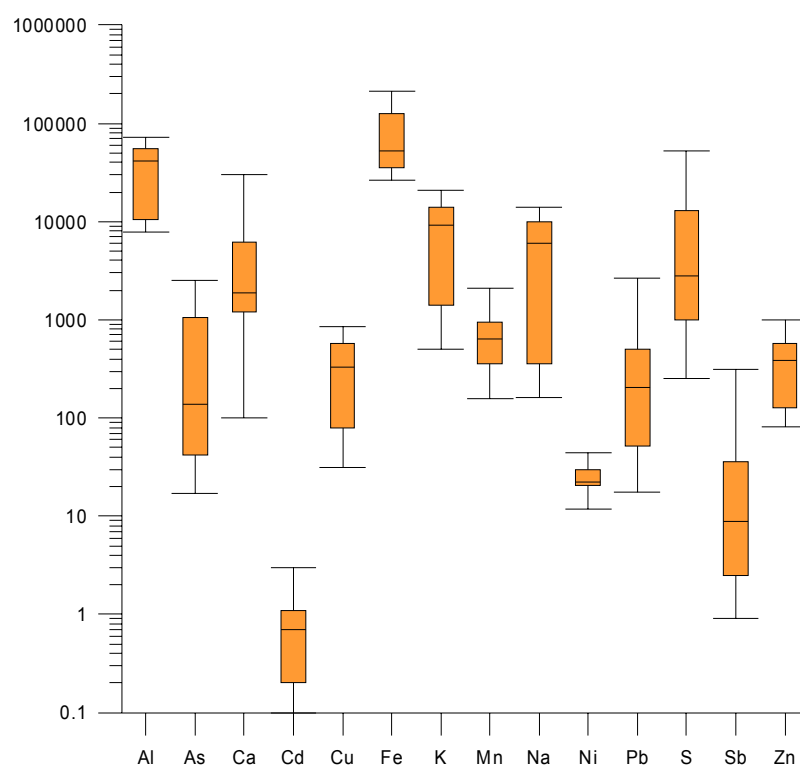


Figura 4.1 – Diagramas de extremos e quartis ou “box-plot” dos elementos Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Na, Pb, S, Sb e Zn relativos aos sedimentos de corrente, em ppm.

Da observação da tabela 4.1 relativa à análise estatística descritiva univariada e da figura 4.1 (diagrama de extremos e quartis) não se verifica a existência de teores tão elevados (*outliers*) das variáveis em estudo como se verificará, no capítulo 5, para quase todas as variáveis referentes às amostras de águas superficiais. Da observação do 3º quartil da variável Fe, verifica-se que 25% da população apresenta valores excepcionalmente altos.

As variáveis que apresentam assimetria negativa são: Al, Co, Cu, K, Mn, Na e U (valores logaritmizados). As restantes variáveis apresentam uma distribuição simétrica (com excepção das variável Sb).

4.3. Aplicação da Análise em Componentes Principais

Com objectivo de caracterizar a área em estudo, utilizou-se uma técnica estatística multivariada, a Análise em Componentes Principais com recurso ao programa *ANDAD*.

A Análise em Componentes Principais (ACP) é um método de análise factorial que pretende reduzir a dimensão do quadro de dados inicial e também identificar relações significativas existentes entre as variáveis [ALMEIDA, 2005]. Este método de ordenação depende da extracção de valores e vectores próprios de uma matriz de dados e envolve um procedimento matemático que transforma um número de variáveis possivelmente correlacionadas, num número menor de variáveis não correlacionadas, chamadas de componentes principais (ou factores).

O objectivo fundamental da utilização da Análise em Componentes Principais na geoquímica é a separação de associações de elementos inerentes à estrutura da matriz de correlação que conjuntamente, representam grande parte da variabilidade observada nos dados originais. O objectivo é o de representar um grande número de variáveis, correspondentes aos dados originais, através de um pequeno número de componentes em que cada um é uma função linear da concentração do elemento.

Com este método obtém-se uma relação de associação de variáveis passíveis de serem explicadas por um qualquer fenómeno geológico ou ambiental; quais as variáveis que estão relacionadas entre si; quais são independentes; e também a semelhança e oposição entre amostras.

O conjunto de dados de partida é constituído por uma matriz de 20 amostras de sedimentos de corrente e por 14 variáveis activas. As variáveis activas consideradas foram as seguintes: Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb e Zn.

O resultado da Análise de Componentes Principais (ACP), para a fracção granulométrica inferior a 170 μ m, encontra-se na tabela 4.3, que apresenta os valores próprios, a variância explicada de cada eixo e a respectiva variância acumulada. Como se pode verificar pela análise da tabela 4.3, os primeiros 3 eixos explicam 83,55% da inércia total.

Capítulo 4 – Efeito da DAM nos sedimentos de corrente

Tabela 4.3 – Valores próprios, % de variância explicada e % de variância explicada acumulada pelos 3 eixos extraídos da matriz de dados brutos da fracção granulométrica inferior a 170 µm.

< 170 mm	Valor Próprio	Variância Explicada	Variância Explicada Acumulada
Eixo 1	6,830	48,786	48,786
Eixo 2	3,197	22,833	71,619
Eixo 3	1,670	11,930	83,549

A tabela 4.4 mostra as coordenadas das 20 variáveis nos 3 eixos retidos. A retenção do número de factores atendeu a um critério empírico na base dos valores próprios superiores a 1 [DAVIS, 1973, 1986], levando à detenção de 3 eixos.

Tabela 4.4 – Coordenadas das 20 variáveis relativas aos 3 primeiros eixos factoriais (fracção granulométrica inferior a 170µm). A vermelho estão representados os valores com correlação negativa e a azul os que apresentam correlação positiva.

Variável	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
Al	0,033	-0,951	-0,023
As	-0,859	-0,024	-0,227
Ca	0,361	-0,237	0,703
Cd	-0,629	0,075	0,705
Cu	-0,879	0,252	0,189
Fe	-0,801	-0,026	-0,258
K	-0,071	-0,941	-0,121
Mn	0,709	-0,378	0,326
Na	-0,341	-0,871	0,042
Ni	0,763	-0,426	0,071
Pb	-0,909	-0,245	-0,058
S	-0,921	-0,221	-0,027
Sb	-0,893	-0,264	-0,030
Zn	-0,687	0,129	0,625

Da análise da tabela 4.4, conclui-se que as variáveis com coordenadas superiores a |0,5| para os três primeiros eixos são:

Eixo 1: S, Pb, Sb, Cu, As, Fe, Zn, Cd em oposição às variáveis Ni e Mn;

Eixo 2: Al, K, Na;

Eixo 3: Ca (as variáveis Cd e Zn já são explicadas no eixo 1)

No eixo 1, com uma variância explicada de 48,79% encontram-se bem representadas 10 das 14 variáveis activas (S, Pb, Sb, Cu, As, Fe, Zn, Cd – com coordenadas negativas e Ni e Mn com coordenadas positivas). Contudo, é de referir que duas destas variáveis são simultaneamente explicadas por dois eixos. É o caso das variáveis Cd e Zn que são também explicadas também pelo eixo 3.

O eixo 2, com uma variância explicada de 22,83%, explica as variáveis Al, K, Na com coordenadas negativas.

O eixo 3 explica a variável Ca com coordenadas positivas. Este eixo apresenta uma percentagem de variância explicada de 11,93%.

A visualização das projecções das variáveis nos planos mais representativos permite distinguir as proximidades e oposições existentes entre elas. Para avaliar a qualidade da representação das variáveis em cada plano, efectuou-se a projecção das variáveis nos diferentes planos factoriais. Nas figuras 4.2 e 4.3 encontram-se representados os dois planos factoriais.

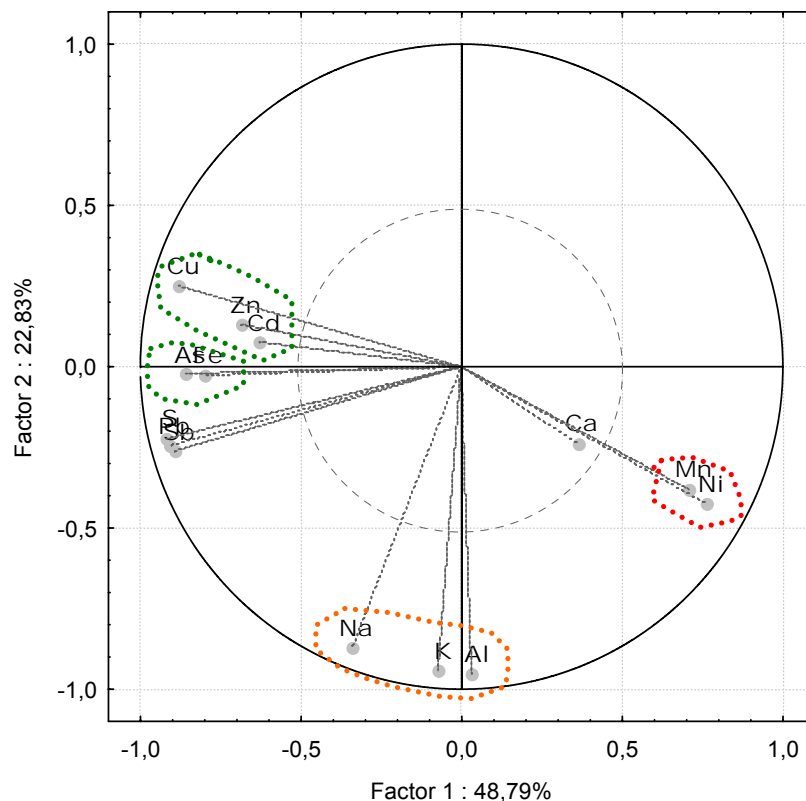


Figura 4.2 – Projecção das coordenadas das 14 variáveis no 1º plano factorial.

Relativamente aos sedimentos de corrente, verifica-se que o primeiro plano principal (eixo1/eixo2 - figura 4.2), constituído pelos eixos 1 e 2, contém 71,62% da informação

Capítulo 4 – Efeito da DAM nos sedimentos de corrente

contida na matriz do coeficiente de correlação entre as variáveis que caracterizam os indivíduos que constituem a totalidade da amostragem.

As variáveis melhor explicadas neste plano são: S, Pb, Sb, Cu, As, Fe, Zn, Cd em oposição às variáveis Ni e Mn (eixo 1) e Al, K, Na (eixo 2) que representam 71,62% do número total de variáveis. De facto, só a variável Ca não é explicada por este plano. O eixo 2 permite-nos ainda estabelecer a separação das associações de variáveis Cu-Zn-Cd das associações As-Fe e S-Pb-Sb. As associações obtidas no primeiro eixo (valores medianos das diferentes unidades) reflectem claramente a assinatura dos sulfuretos maciços [dominância de pirite (FeS_2), calcopirite (CuFeS_2), esfarelite (ZnS), galena (PbS), tetraedrite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) e tenantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) e de outros menos abundantes tais como bournonite (CuPbSbS_3), estanite ($\text{Cu}_2\text{PbSbS}_4$), marcassite (FeS_2)] e das mineralizações de ferro e manganês (hematite e pirolusite). A associação do eixo 2 reflecte o contexto geológico dos sedimentos de corrente.

O segundo plano factorial, formado pelos eixos 1 e 3 (figura 4.3), tem uma representatividade ligeiramente inferior à do primeiro plano factorial, uma vez que contém 60,72% da variância total.

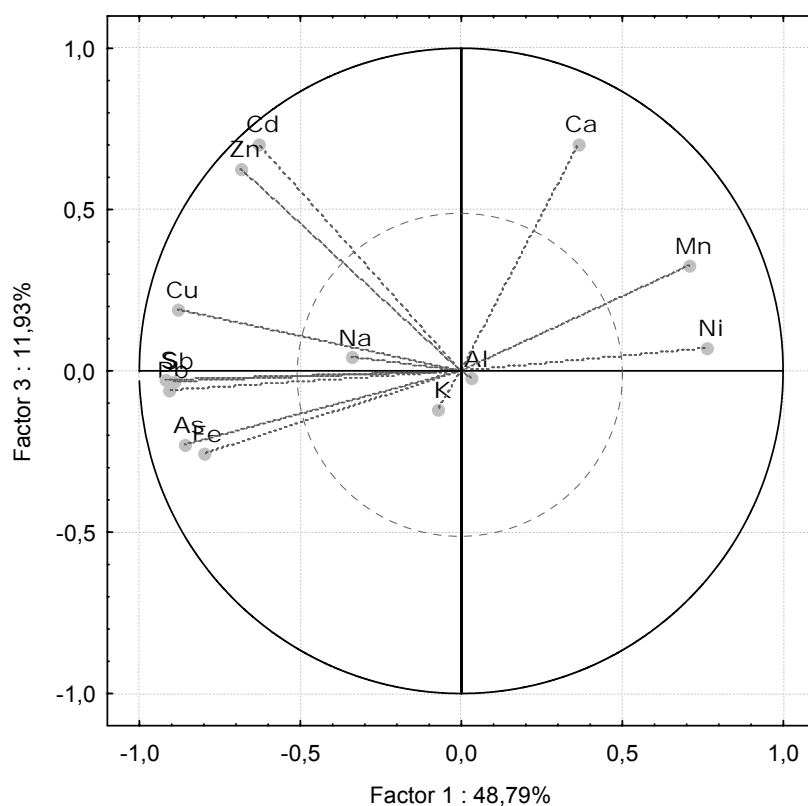


Figura 4.3 – Projecção das coordenadas das 14 variáveis no 2º plano factorial.

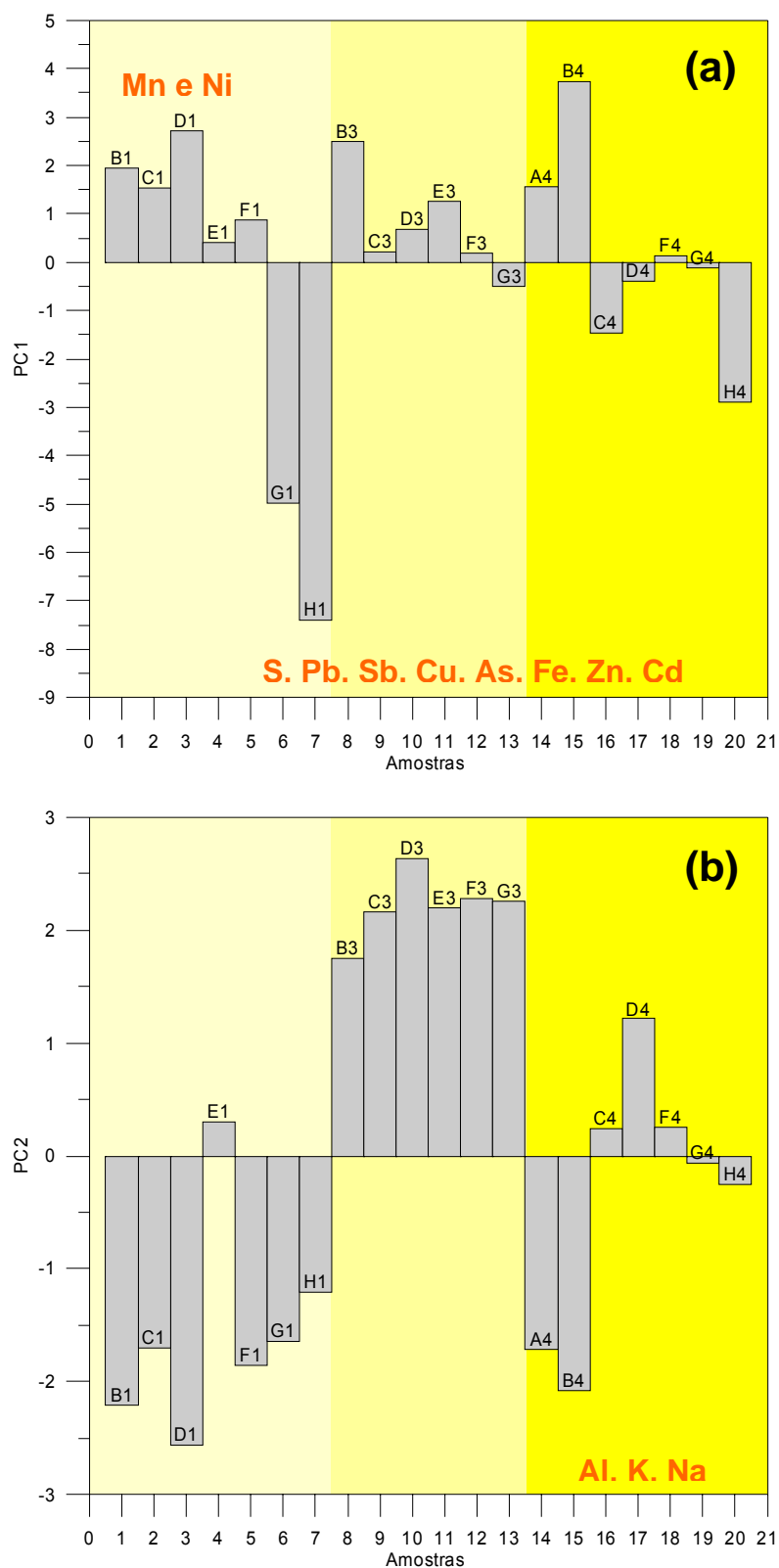


Figura 4.4 – Representação gráfica do factor 1 (a) e factor 2 (b), resultante da ACP correspondente às amostras.

Capítulo 4 – Efeito da DAM nos sedimentos de corrente

As figuras 4.4 a) e b) representam graficamente o peso de cada amostra nos eixos 1 e 2. Como foi referido anteriormente, as variáveis **S, Pb, Sb, Cu, As, Fe, Zn, Cd** são explicadas negativamente pelo eixo 1. A análise da figura 4.4 a) permite constatar que ao longo das três campanhas, as amostras representativas da ribeira da Água Forte (G1, H1, G3, G4 e H4) são as que melhor explicam esta associação. Refira-se que a ribeira da Água Forte é fortemente influenciada pela escorrência de drenagem ácida de mina proveniente dos depósitos de escombreira (dispersão química). Nesta ribeira é possível identificar também a presença de material transportado das escombreiras traduzindo também a existência de uma dispersão mecânica associada aos períodos de maior precipitação. Pontualmente as amostras representativas dos locais C e D (Ribeira do Roxo - última campanha de amostragem) são também representativas desta associação. Estes locais localizam-se na ribeira do Roxo a jusante da entrada da ribeira da Água Forte e podem traduzir a influência desta na ribeira do Roxo.

A associação das variáveis **Mn e Ni** (Figura 4.4a) é explicada na maioria das campanhas pelos locais B, C, D e F (indivíduos B1, C1, D1, E1, F1 B3, C3, D3, E3, F3, A4, B4 e F4) e reflecte a proximidade das mineralizações de manganês.

A figura 4.5 representa graficamente o peso de cada amostra no eixo 3.

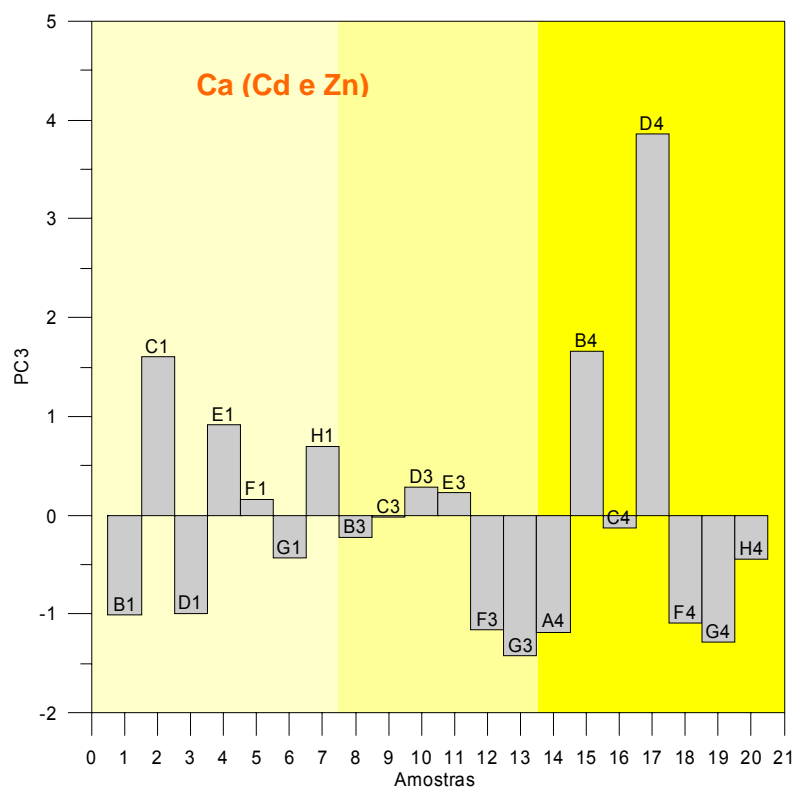


Figura 4.5 – Representação gráfica do factor 3, resultante da ACP correspondente às amostras.

As amostras com pesos positivos relativos ao factor 3 inserem-se sobretudo na zona de influência da Bacia Terciária do Sado, e correspondem a amostras de aluviões.

4.4 Análise da qualidade dos sedimentos de corrente

A análise da qualidade dos sedimentos de corrente foi efectuada com base nos valores propostos no “Consensus-Based Sediment Quality Guidelines”, desenvolvido pelo CONTAMINATED SEDIMENT STANDING TEAM em 2003. De acordo com estes, com os valores de nível 1, nível 2, nível 3 e nível 4 é possível ter uma base precisa para averiguar a presença de concentrações tóxicas de alguns elementos químicos (Tabela 4.5).

Neste trabalho foi definido um valor abaixo do qual não se observam efeitos de toxicidade (TEC- Threshold Effect Concentration) e um valor correspondente a um possível efeito de toxicidade (PEC- Probable Effect Concentration). Verifica-se um aumento da toxicidade entre o nível 1 – inferior a TEC e o nível 4 – superior a PEC, passando por um valor intermédio – MEC.

Tabela 4.5 – Valores guia recomendados relativamente a alguns metais (TEC, MEC, PEC) para a avaliação da qualidade de sedimentos e respectivos níveis de preocupação [adaptado de Consensus-Based Sediment Quality Guidelines; Recommendations for Use & Application, developed by the CONTAMINATED SEDIMENT STANDING TEAM (2003)]. Os valores estão expressos em mg.kg^{-1} .

	Valores guia (mg.kg^{-1})							Fonte Bibliográfica
	Nível 1		Nível 2		Nível 3		Nível 4	
Metal	$\leq \text{TEC}$	TEC	$> \text{TEC}$ $\leq \text{MEC}$	MEC	$> \text{MEC}$ $\leq \text{PEC}$	PEC	$> \text{PEC}$	a)
As	←	9,8	↔	21,4	↔	33,0	→	b)
Cd	←	0,99	↔	3,0	↔	5,0	→	b)
Cu	←	32,0	↔	91,0	↔	150,0	→	b)
Fe	←	20 000	↔	30 000	↔	40 000	→	c)
Mn	←	460,0	↔	780,0	↔	1 100	→	c)
Ni	←	23,0	↔	36,0	↔	49,0	→	b)
Pb	←	36,0	↔	83,0	↔	130,0	→	b)
Sb		2,0		13,5		25,0		d)
Zn	←	120,0	↔	290,0	↔	460,0	→	b)

a)- BC (1999); b)- CBSQG (2000 a); c)-Ontário (1993); d)- NOAA (1991) in CSST (2003).

Na tabela 4.6 estão representados os valores de fundo calculados para o presente trabalho e os valores de TEC e PEC propostos por Contaminated Sediment Standing Team, em 2003.

Capítulo 4 – Efeito da DAM nos sedimentos de corrente

Tabela 4.6 – Valores médios do fundo geoquímico de alguns elementos físico-químicos dos locais em estudo e respectivos valores de TEC e PEC [adaptado do Consensus Based Sediment Quality Guidelines (2003)]. Os valores estão expressos em mg.kg⁻¹.

Elem	Presente	TEC	PEC
As	26	9,8	33
Cd	0,3	0,99	5,0
Cu	65	32	150
Fe	38000	20000	40000
Mn	759	460	1100
Ni	29	23	49
Pb	65	36	130
Sb	3,9	2	25
Zn	118	120	460

Os teores do TEC e do PEC representados na Tabela 4.6 foram determinados recorrendo à pesquisa bibliográfica da especialidade. As concentrações dos elementos variam entre inferior a TEC e superior a PEC o que corresponde à ausência ou à presença de toxicidade do elemento químico no sedimento, respectivamente.

Neste trabalho foi efectuada a caracterização geoquímica dos sedimentos em relação a alguns metais (As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn) referenciados como problemáticos para a região em estudo. Confrontando o resultado das análises geoquímicas dos sedimentos colhidos nas três campanhas com a tabela 4.6 averiguou-se quais os elementos metálicos que apresentam teores de toxicidade preocupantes (Tabela 4.7). A análise da tabela 4.7 permite concluir que:

- De um modo geral, os locais A e B são os que apresentam concentrações mais baixas para todos os metais. No caso do local A (A4) os valores de As e Fe são a excepção pois ultrapassam o valor de PEC. O local B apresenta para a maioria das variáveis teores abaixo dos respectivos valores de TEC. Este local encontra-se localizado na ribeira do Roxo, a montante da zona afectada pela actividade mineira (designadamente pelas escombreyas abandonadas e pela drenagem ácida de mina). São excepções as variáveis Mn e Ni, reflectindo a proximidade deste local a ocorrências de mineralizações de Mn.
- Os locais F, G e H são os que apresentam teores mais elevados em As, Cu, Fe, Pb, Sb e Zn, ultrapassando os respectivos valores de PEC. Estes valores inserem-se no nível 4.

Tabela 4.7 – Variação sazonal e espacial das concentrações de As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn em sedimentos de corrente das amostras dos locais seleccionados e comparação com o valor de TEC e PEC. Os valores estão apresentados em mg.kg⁻¹.

	Rib ^a	Local	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
1ª Campanha	RX	B1	17	0,2	51	35600	762	32	39	2,5	82
		C1	92	0,7	241	56100	1182	30	306	17,8	390
		D1	21	0,1	55	41500	1087	45	25	2,0	81
	AZ	E1	51	1,1	245	28200	451	23	80	6,2	765
	AF	F1	168	0,9	298	48600	991	33	475	30,1	393
		G1	1182	1,2	685	142900	155	12	2339	270,2	580
		H1	2490	2,6	843	213300	226	12	2627	311,0	937
3ª Campanha	RX	B3	18	0,2	31	33800	795	30	18	0,9	91
		C3	295	0,7	618	65500	309	29	244	8,3	460
		D3	42	0,9	459	26300	564	17	56	1,9	386
	AZ	E3	110	0,9	214	41400	938	22	98	5,0	392
	AF	F3	704	0,3	361	109400	475	21	260	17,2	216
		G3	1171	0,2	400	123600	392	19	537	36,2	227
4ª Campanha	BAI	A4	56	0,1	78	44600	718	23	83	3,6	128
	RX	B4	20	0,2	43	41800	2113	42	25	1,7	108
		C4	323	0,8	564	205400	340	22	167	9,3	536
		D4	46	3	575	32300	738	22	52	3,2	1009
	AF	F4	734	0,2	376	124300	806	24	339	36,0	251
		G4	1045	0,3	280	97100	508	21	499	44,0	217
		H4	1779	1,1	584	149300	360	21	1176	97,0	585

- nível 1
 - nível 2
 - nível 3
 - nível 4

As concentrações de Cd encontram-se geralmente abaixo do valor de TEC (nível 1) ou pontualmente entre os valores de TEC e MEC (Nível 2 – amostras E1, G1, H1 e D4).

- As concentrações de Ni apresentam também valores baixos que se enquadram entre os níveis 1 e 2.
- A 3ª campanha (Primavera) é a que apresenta concentrações mais baixas para todos os elementos químicos estudados, com excepção do As e Cu, cujas concentrações mais baixas pertencem à 1ª campanha.

Capítulo 4 – Efeito da DAM nos sedimentos de corrente

Para se averiguar o grau de toxicidade resultante da presença de uma mistura de vários elementos químicos nos sedimentos, estimou-se o valor de $(PEC - Q)_{\text{médio}}$ de acordo com a seguinte equação:

$$(PEC - Q)_{\text{médio}} = \frac{\sum (PEC - Q)_{\text{elemento_químico}}}{n^{\circ} \text{ elementos_químicos}}$$

Este valor foi estimado a partir do cálculo da razão entre a concentração de cada elemento na amostra pelo valor de efeito provável de toxicidade (PEC). Os valores resultantes para cada elemento químico, designados por $PEC - Q$, são somados e divididos pelo número total de elementos químicos, de modo a obter-se o valor de $(PEC - Q)_{\text{médio}}$. Este valor permite determinar o grau de toxicidade do meio onde foi colhida a amostra. De acordo com os valores de $(PEC - Q)_{\text{médio}}$ obtidos e considerando a fórmula $Y=101.48 (1-0.36^x)$, com $x = (PEC - Q)_{\text{médio}}$, proposta por [MACDONALD, 2000], estimou-se o grau de toxicidade do meio (AIT – Average Incidence of Toxicity – Tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Valores do grau de toxicidade, em percentagem, dos locais de amostragem, nas três campanhas em estudo.

LOCAIS	AIT (%)		
	CAMP. 1	CAMP. 3	CAMP. 4
A	-	-	47,3
B	34,9	31,9	45,6
C	74,1	89,7	93,6
D	40,0	57,6	70,6
E	58,2	65,2	-
F	83,0	98,3	99,3
G	101,5	101,1	100,7
H	101,5	-	101,5

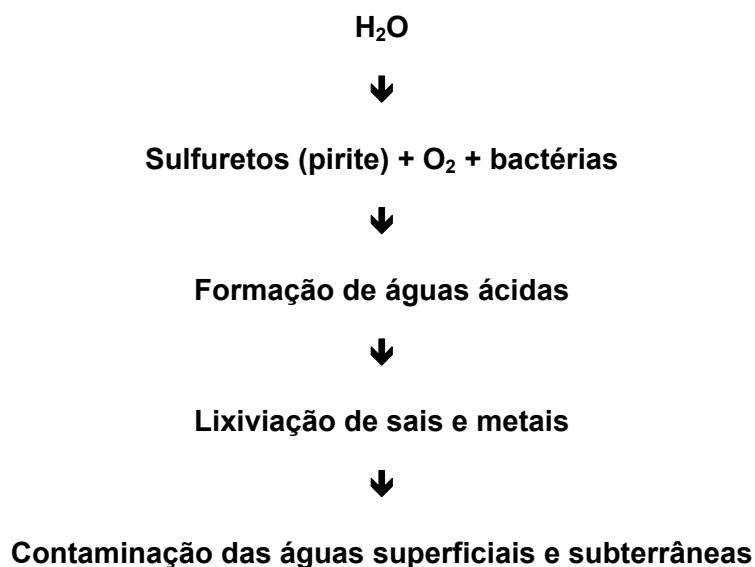
A análise dos resultados permite concluir que, em geral, as amostras de sedimentos dos locais A, B e D não apresentam um grau de toxicidade relevante, uma vez que os valores obtidos são relativamente baixos (os valores são inferiores a 50%). Os valores mais elevados obtidos nas amostras F, G e H reflectem a influência das escombreyras e da drenagem ácida.

CAPÍTULO 5
Efeito da Drenagem Ácida de Minas nas águas superficiais

5.1 Introdução

As águas ácidas geradas a partir da alteração de sulfuretos são consideradas como o maior agente poluidor deste tipo de minas, quer pela contaminação de solos, dos sedimentos de corrente e águas superficiais que provocam, quer pela sua presença frequente e de muito difícil eliminação.

Os componentes que intervêm na formação das águas ácidas podem ser esquematizados do seguinte modo:



Estas águas, de muito baixo pH, apresentam elevado potencial de dissolução das rochas e minerais com as quais contactam, de tal forma que além da presença de concentrações elevadas de enxofre, ferro e de outros iões maioritários, aparecem também quantidades significativas de elementos menores e vestigiais, que afectam de modo significativo a qualidade das águas.

Entre estes elementos destacam-se, pela sua importância, os metais pesados resultantes da dissolução dos minerais constituintes do jazigo que vão permanecer em solução em função do pH da água. A precipitação destes metais varia em função da alcalinidade da água.

Na circulação superficial, estas águas ácidas sofrem alcalinização devido à diluição, por mistura com águas superficiais e subterrâneas não contaminadas que apresentam características alcalinas. Também os processos bioquímicos e físico-químicos naturais vão contribuir para a alcalinização das águas, o que se traduz na subida do pH, originando a precipitação dos metais pesados sob a forma de hidróxidos.

Capítulo 5 – Efeito da DAM nas águas superficiais

É de salientar que os efluentes ácidos da mina, através das suas características físicas e do seu quimismo, produzem importantes alterações na biomassa dos sistemas aquáticos e terrestres, provocando alterações drásticas nesses ecossistemas.

Uma água ácida pouco agressiva ($\text{pH}=4,5$) pode produzir uma diminuição da biomassa em 53%. No caso de águas ácidas agressivas ($\text{pH} < 2,5$), pode atingir-se a eliminação quase total. Esta redução de biomassa processa-se muito rapidamente, alcançando os mínimos indicados em menos de 1,5 horas.

No entanto, é preciso ter em consideração que devido às mineralizações existentes na envolvente mineira de Aljustrel, os solos naturais e as águas apresentam valores de fundo relativamente anómalos e o processo de acidificação é um processo natural. É para esse valor de fundo inicial, que deverá tender idealmente, o restabelecimento das condições existentes antes da actuação antrópica.

O ritmo de produção de águas ácidas é muito variável, sendo muito difícil determinar o seu potencial de geração, devido à grande heterogeneidade do meio. Em qualquer caso, a velocidade de formação depende do pH, oxigénio dissolvido, temperatura, pressão e luz, concentração de bactérias oxidantes da pirite, aptidão de nutrientes para as bactérias, quantidade de pirite e tamanho do grão, tolerância das bactérias aos metais presentes, formação de minerais secundários, mineralogia da envolvente [ICAT, 1998].

Nos cursos de água superficiais, com fluxos de águas ácidas, observaram-se rápidas melhorias da sua qualidade devido a processos de diluição das águas ácidas com outras menos mineralizadas; precipitação de catiões metálicos, hidróxidos e sulfatos, por variação do pH; adsorção de catiões metálicos por sedimentos orgânicos, inorgânicos e biomassa.

Nos solos contaminados pode precipitar-se hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, oxi-hidróxidos e diversos sulfossais e outros sais hidratados, formando uma película com uma característica cor ocre.

Este capítulo pretende analisar o efeito da drenagem ácida mineira nas águas superficiais. Com a finalidade de efectuar a caracterização das diversas linhas de água, foram seleccionados 8 pontos de amostragem de águas superficiais.

O estudo englobou a realização de 4 campanhas de amostragem realizadas entre Maio de 2005 e Junho de 2006.

5.2. Aplicação da Análise Estatística Univariada

A matriz inicial correspondente à totalidade dos dados, descrita no anexo II, era composta por 79 variáveis (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, SO_4^{2-} , Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , HCO_3^- , pH, condutividade e temperatura) e 29 indivíduos. As variáveis As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, SO_4^{2-} , Zn, HCO_3^- , pH e condutividade foram as variáveis seleccionadas para este estudo por serem as que melhor reflectem a influência da actividade mineira nas águas de superfície. A amostra H4 foi eliminada do tratamento estatístico por apresentar um comportamento anómalo (teores extremamente elevados - *outlier*) tendo sido, no entanto, considerada para a interpretação global dos resultados. Na tabela 5.1, estão representados os valores dos estatísticos sumários das variáveis seleccionadas.

Tabela 5.1 – Representação dos estatísticos sumários das variáveis (N = 28 amostras).

Elem.		Média	Med.	Mínimo	1ºQ	3º Q	Máximo	D.P.
pH	-	5,1	5,7	2,0	3,3	7,0	7,2	1,99
Cond	$\mu\text{S/cm}$	2281	2170	458	1689	3080	5360	1224,4
HCO_3^-	ppm	128	16	0	0	110	306	103089,5
SO_4^{2-}	ppm	771	564	27	168	1134	3000	779768,8
Ca	ppm	155	135	32	82	195	476	105859,4
Cl	ppm	328	379	22	213	446	752	186846,4
K	ppm	7	4	0,03	3	6	36	8070,9
Mg	ppm	81	73	16	63	88	195	46123,3
Na	ppm	195	186	17	158	263	407	106178,3
As	ppb	283	3,4	1,7	2,5	7	6837	1296,9
Cd	ppb	46	22	0,03	0,07	43	455	95,3
Cu	ppb	6824	720	1,4	9,5	3408	68795	17673,9
Fe	ppb	87287	323	5	64	17246	1262000	294621,9
Mn	ppb	3899	2752	0,03	583	5046	19451	4971,5
Pb	ppb	14	2	0,05	0,5	11	136	30,0
Zn	ppb	22023	7719	0,3	32,9	23663	264377	52616,7

1ºQ – 1º Quartil; 3ºQ – 3º Quartil; D.P. – Desvio padrão

Da observação da tabela 5.1 e do diagrama de extremos e quartis (Figura 5.1) verifica-se a existência de teores elevados (*outliers*) responsáveis pela obtenção de diferentes valores entre a média e a mediana para todas as variáveis, (principalmente

para o Cd, Cu, Fe, Mn e Zn que apresentam concentrações mais elevadas), com excepção do pH e da condutividade. Todas as variáveis têm assimetria positiva (média > mediana), excepto o Cl, e pH que têm assimetria negativa.

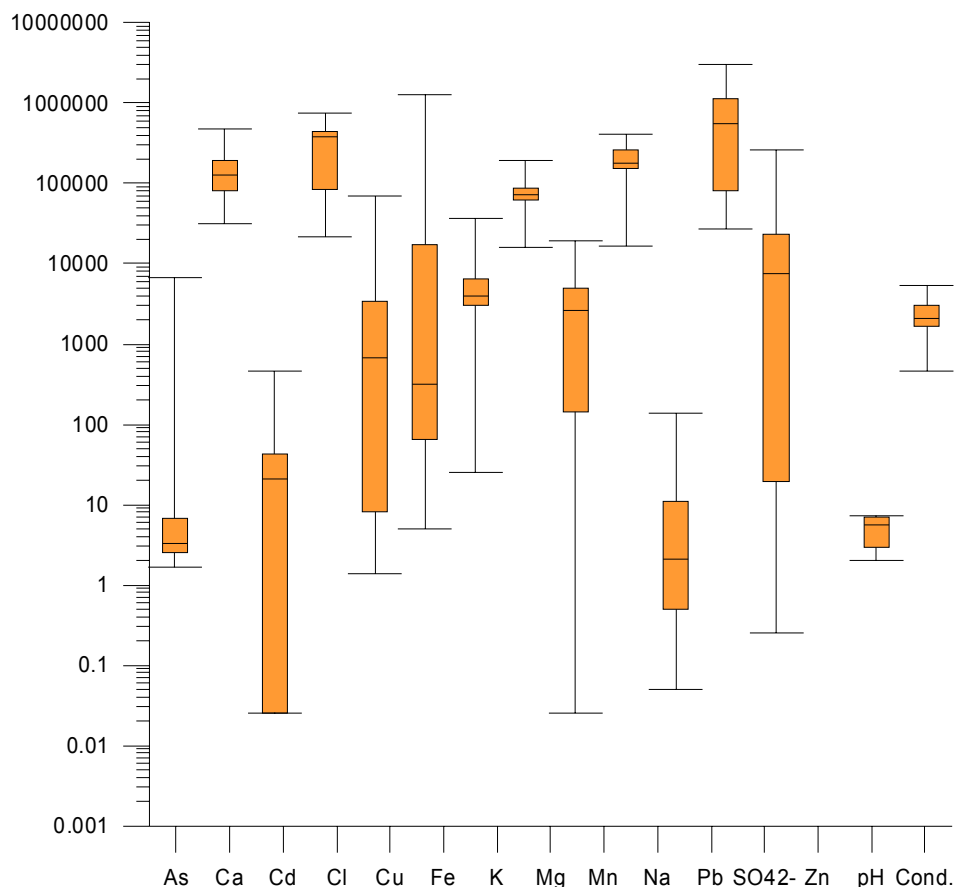


Figura 5.1 – Diagramas de extremos e quartis das variáveis As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, SO_4^{2-} , Zn, pH e condutividade, relativos às águas superficiais. (As concentrações dos elementos estão expressas em ppb. Os valores de condutividade estão expressos em $\mu\text{S}/\text{cm}$).

5.3 Aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP)

A análise em componentes principais foi aplicada ao conjunto de dados em estudo, composto por 28 amostras de águas superficiais (indivíduos) e por 16 variáveis [Ca, Cl, K, Mg, Na, SO_4^{2-} (elementos maiores), As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn (elementos vestigiais), pH, condutividade e HCO_3].

A tabela 5.2 apresenta os valores próprios de cada eixo, a variância explicada por cada eixo e a variância acumulada. Utilizando este método foi reduzida a dimensionalidade do problema (16 variáveis originais). Da observação da tabela, verifica-se que os quatro primeiros eixos explicam 89% da variância total.

Tabela 5.2 – Valores próprios, % de variância explicada e % de variância explicada acumulada para os quatro eixos resultantes da ACP.

Factores	Valor próprio	% Variância Explicada	% Variância Acumulada
1	7,9800	49,8751	49,8751
2	3,7659	23,5371	73,4121
3	1,3883	8,6768	82,0890
4	1,1039	6,8991	88,9881

A tabela 5.3 mostra as coordenadas das 16 variáveis nos 4 eixos retidos. A retenção do número de factores atendeu a um critério empírico na base dos valores próprios superiores a 1 [DAVIS, 1973, 1986], levando à detenção de 4 eixos.

Tabela 5.3 – Coordenadas das variáveis nos 4 eixos/factores escolhidos para efectuar a ACP (a vermelho estão representados os valores com correlação negativa e a azul os que apresentam correlação positiva).

Variável	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
pH	-0,733	-0,152	0,511	0,122
Cond.	0,860	0,452	0,110	0,089
HCO ₃ ⁻	-0,508	-0,133	0,566	0,477
SO ₄ ²⁻	0,941	0,253	0,014	-0,085
Ca	0,189	0,887	0,237	-0,225
Cl	-0,212	0,905	0,269	0,063
K	-0,215	0,277	-0,154	0,779
Mg	0,522	0,757	0,311	-0,114
Na	-0,073	0,850	-0,248	0,185
As	0,642	-0,332	0,469	-0,076
Cd	0,944	-0,208	0,000	0,130
Cu	0,917	-0,348	0,145	0,097
Fe	0,870	-0,368	0,289	0,088
Mn	0,964	0,140	-0,018	0,053
Pb	0,711	0,071	-0,398	0,251
Zn	0,905	-0,212	-0,036	0,179

Da análise da Tabela 5.3, conclui-se que as variáveis com coordenadas superiores a 0,5, para os seis primeiros eixos, são:

- O eixo 1 explica positivamente as variáveis Mn, Cd, SO₄²⁻, Cu, Zn, Fe, Condutividade, Pb, As e Mg em oposição às variáveis pH e HCO₃.

- O eixo 2 explica o Cl, Ca, Na e Mg.
- O eixo 3 explica as variáveis HCO_3 e pH (variáveis já explicadas no eixo 1).
- O eixo 4 explica o K.

No eixo 1, com uma percentagem de variância explicada de 49,87% encontram-se bem representadas 12 das 16 variáveis activas (Mn, Cd, SO_4^{2-} , Cu, Zn, Fe, Cond., Pb, As, Mg com coordenadas positivas e as variáveis pH e HCO_3 com coordenadas negativas). Contudo é de referir que três destas variáveis são simultaneamente explicadas por dois eixos. É o caso das variáveis pH e HCO_3 que são também explicadas pelo eixo 3 e da variável Mg que é também explicada pelo eixo 2.

O eixo 2, com uma variância explicada de 23,54%, explica as variáveis Cl, Ca, Na e Mg com coordenadas positivas.

O eixo 3 explica as variáveis HCO_3 e pH com coordenadas positivas. Este eixo apresenta uma percentagem de variância explicada de 8,68%.

O eixo 4 apresenta uma percentagem de variância explicada de 6,90%, e explica a variável K com coordenadas positivas.

As figuras 5.2, 5.3 e 5.4 mostram as projecções das diferentes variáveis nos três primeiros planos factoriais principais: 1/2, 1/3 e 1/4.

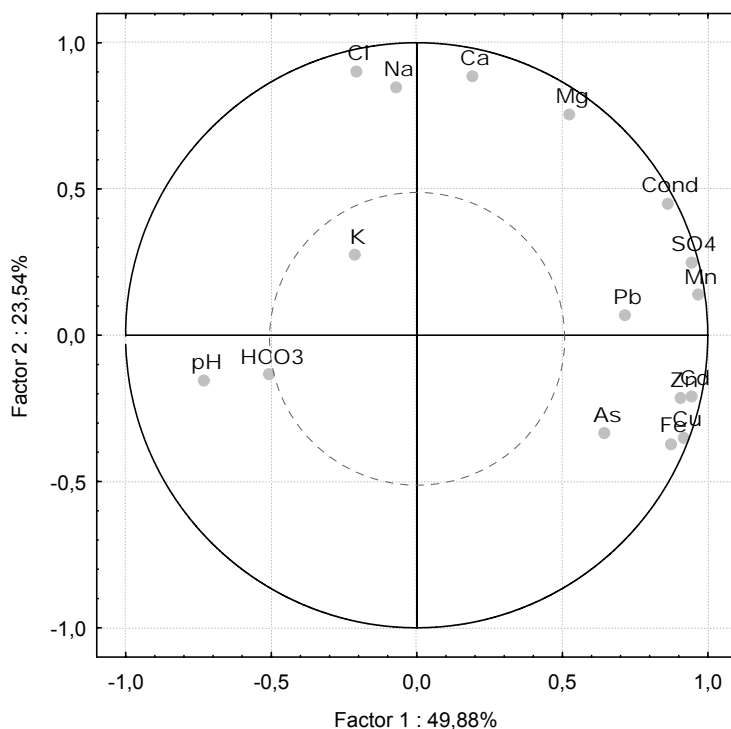


Figura 5.2 – Projecção das coordenadas das 16 variáveis no 1º plano factorial (eixo1/eixo2).

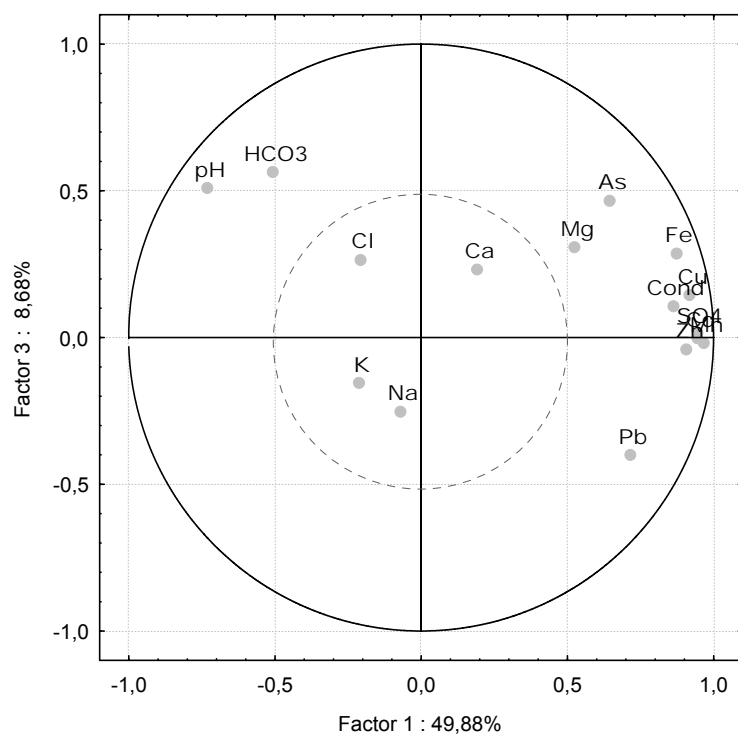


Figura 5.3 – Projeção das coordenadas das 16 variáveis no 2º plano factorial (eixo1/eixo3).

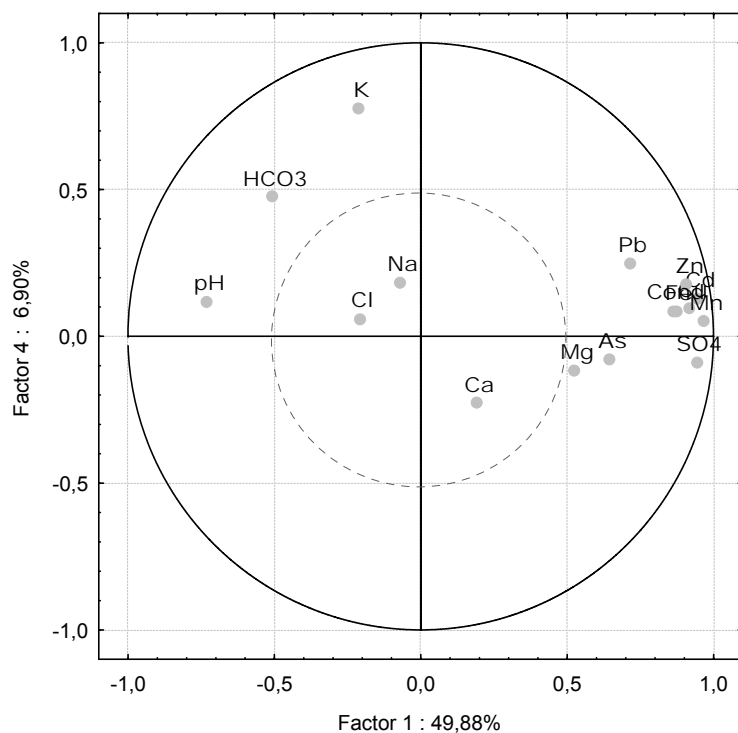


Figura 5.4 – Projeção das coordenadas das 16 variáveis no 3º plano factorial (eixo1/eixo4).

Capítulo 5 – Efeito da DAM nas águas superficiais

As projecções das variáveis permitem distinguir as proximidades e oposições existentes entre elas. Para avaliar a qualidade da representação das variáveis em cada plano, traçou-se o respectivo círculo de raio unitário.

Esta associação de variáveis estabelece as características da fácies hidroquímica das águas superficiais de Aljustrel.

O segundo plano factorial (eixo 1 e 3) representa 58,6 % da variância total, o terceiro plano factorial (eixo 1 e 4) representa 56,8% da variância. No segundo plano factorial – 1/3 – evidencia-se bem a associação pH-HCO₃⁻, (embora o plano 1/2 já evidencie esta associação) dada pelo eixo 3. Este plano permite efectuar a separação dos ambientes afectados pelas drenagens ácidas (valores de pH extremamente baixos e dominados por teores elevados de SO₄²⁻) dos ambientes não afectados (com valores de pH próximos da neutralidade e com a dominância clara do ião HCO₃⁻). Por fim, no terceiro plano factorial é explicada a variável K, pelo eixo 4.

As figuras 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam a contribuição estimada de cada factor em cada amostra.

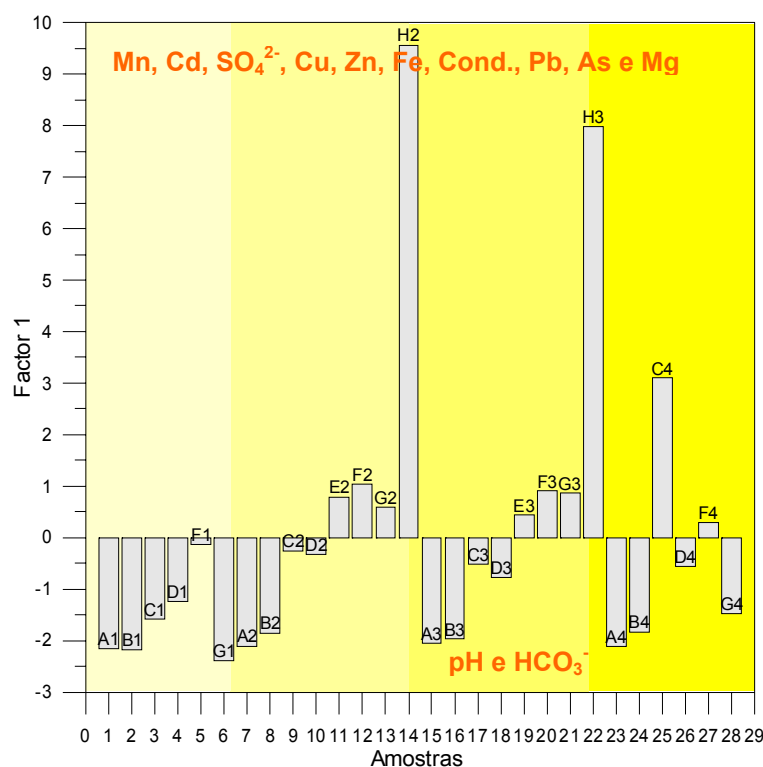


Figura 5.5 – Representação gráfica do factor 1, resultante da ACP, correspondente às amostras.

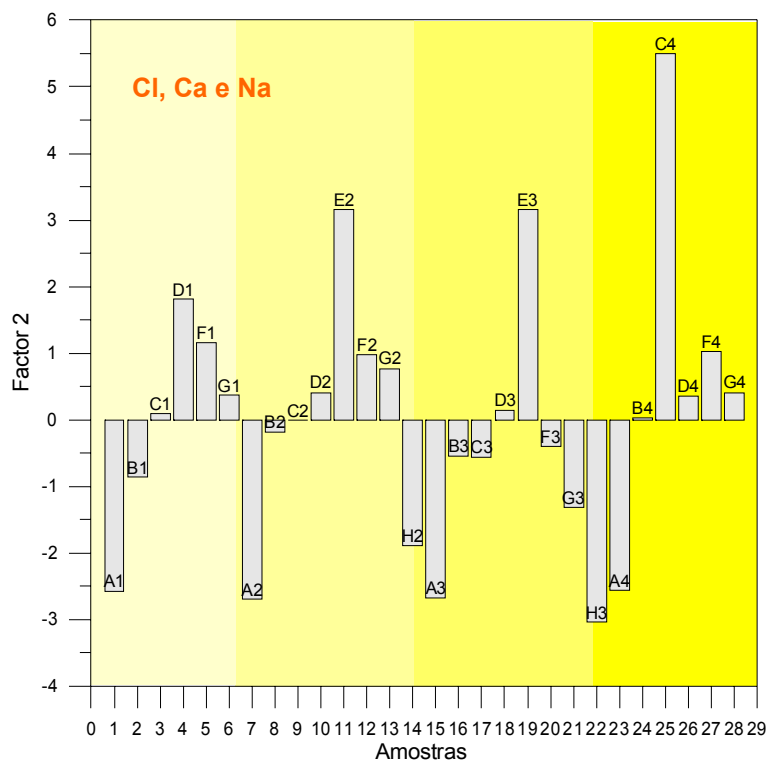


Figura 5.6 – Representação gráfica do factor 2, resultante da ACP, correspondente às amostras.

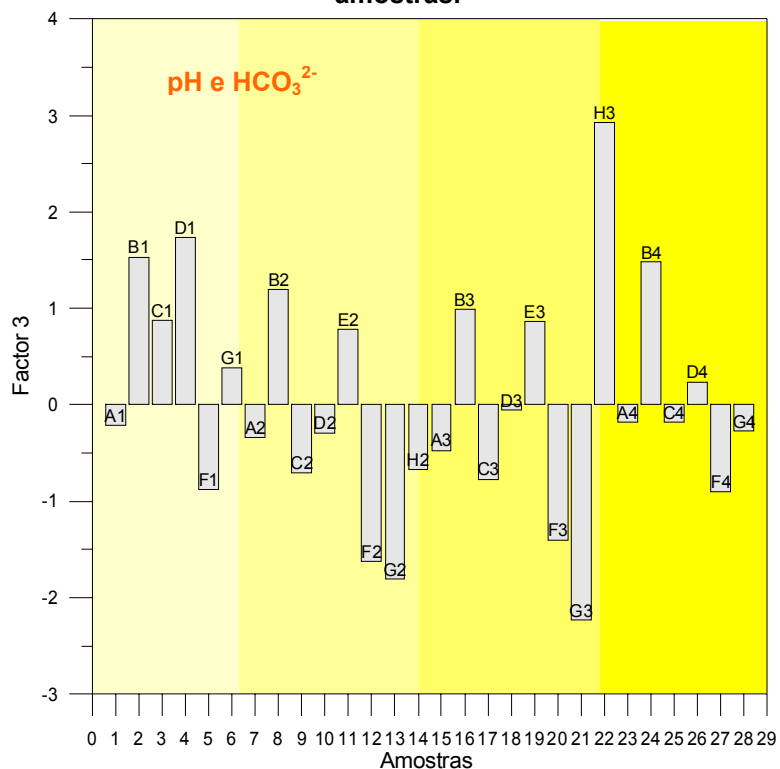


Figura 5.7 – Representação gráfica do factor 3, resultante da ACP, correspondente às amostras.

Capítulo 5 – Efeito da DAM nas águas superficiais

Como foi referido anteriormente as variáveis **As, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, SO₄²⁻, Zn e condutividade** são explicadas pelo eixo 1 (Figura 5.5). Da análise da figura podemos constatar que as amostras E2, F2, G2, H2, E3, F3, G3, H3, C4 e F4 são as que apresentam maiores contribuições neste eixo. Os locais F, G e H localizam-se na ribeira da Água Forte e o local E na ribeira da Água Azeda.

Ambas as ribeiras são colectoras das drenagens provenientes das escorrências das escombreyras (após períodos de precipitação intensa) assim como das barragens da Água Forte e da barragem de Estéreis. Estes pontos de amostragem apresentam valores de pH significativamente baixos em contraste com as restantes locais que apresentam valores de pH próximos da neutralidade (Figura 5.6). Uma amostra de água recolhida numa das lagoas ácidas (2ª campanha - Dezembro de 2005) revelou os seguintes valores: pH extremamente baixo (1,9), condutividade muito alta (11050 µS/cm). Também as concentrações dos elementos vestigiais eram extremamente elevadas (As – 25 ppb; Cd – 952 ppb; Cu – 183187 ppb; Fe – 672062 ppb; Mn: 105228 ppb; Pb – 34.9 ppb; SO₄²⁻ - 18606 ppm; Zn – 513882 ppb).

5.4 Variação dos valores dos parâmetros físico-químicos e sua comparação com os Valores Máximos Recomendados (VMR)

No DECRETO DE LEI 236/98 de 1 de Agosto encontram-se os valores máximos recomendados (VMR) e os valores máximos admissíveis (VMA) de alguns parâmetros físico-químicos das águas destinadas à rega (Tabela 5.4) estes valores foram seleccionados em virtude das águas serem frequentemente utilizadas para rega. Nas figuras 5.8 a 5.11 e no anexo II estão representados os valores das concentrações dos elementos seleccionados e as variações sazonais para todos os locais de amostragem.

Tabela 5.4 – Valores máximos recomendados (VMR) e admissíveis (VMA) das águas destinadas à rega (DECRETO DE LEI 236/98 de 1 de Agosto).

Parâmetro	VMR	VMA
As	100	10000
Cd	10	50
Cu	200	5000
Fe	5000	--
Mn	200	10000
Pb	5000	20000
SO ₄ ²⁻	575000	--
Zn	2000	10000

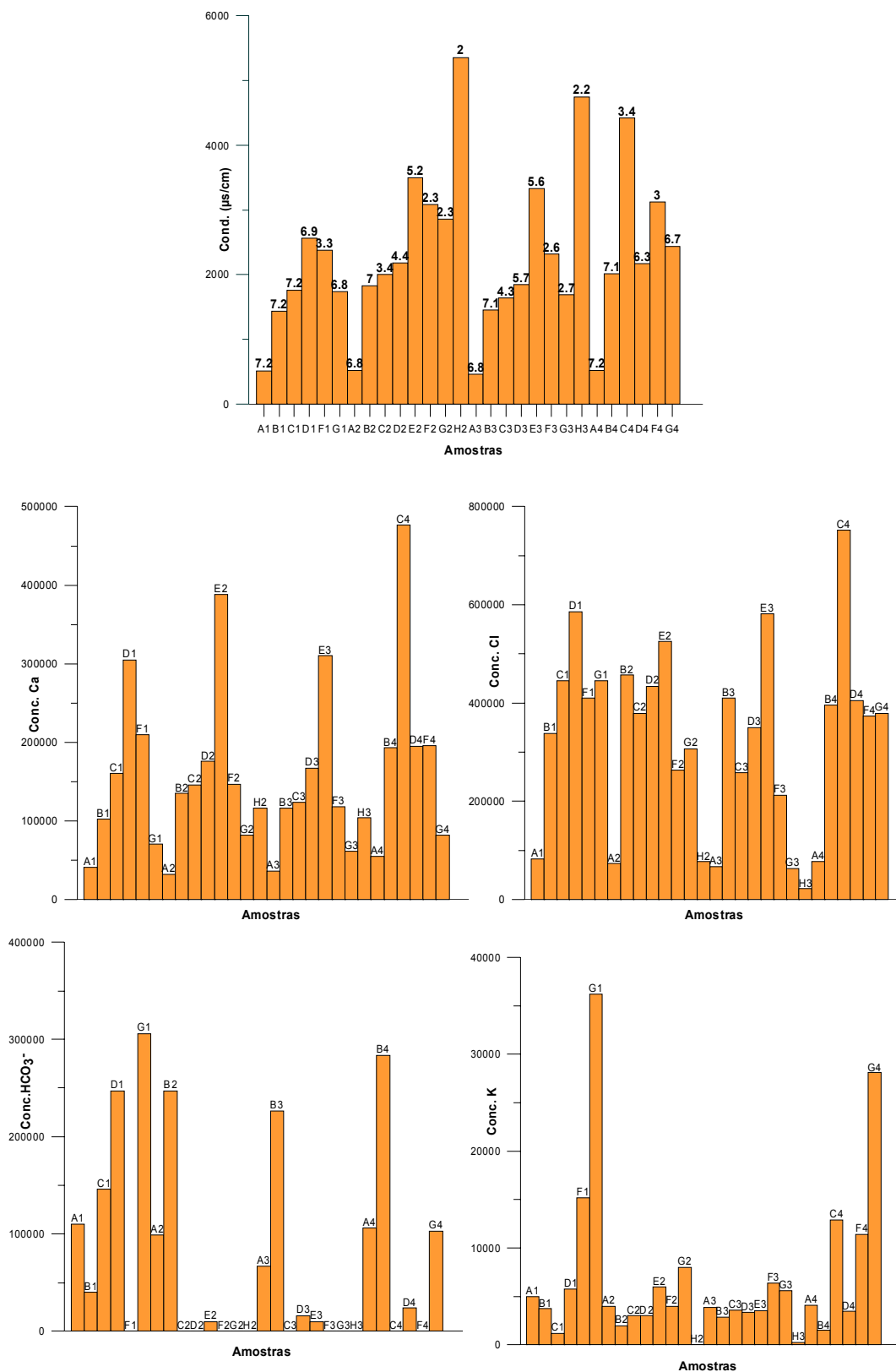


Figura 5.8 – Variação sazonal e espacial da Condutividade/pH, Ca, Cl, HCO_3^- e K, nas águas superficiais das amostras dos locais seleccionados.

Capítulo 5 – Efeito da DAM nas águas superficiais

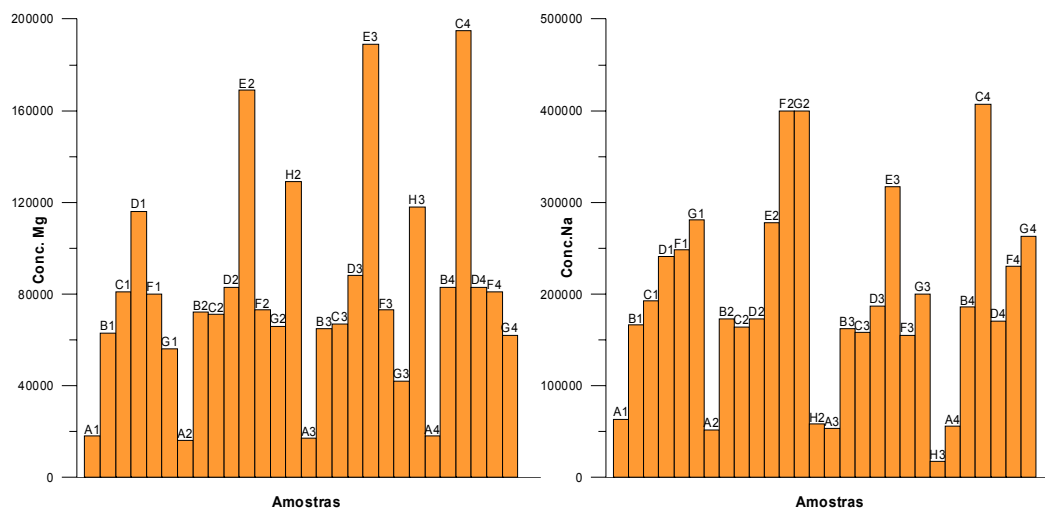


Figura 5.9 – Variação sazonal e espacial de Mg e Na nas águas superficiais das amostras dos locais seleccionados.

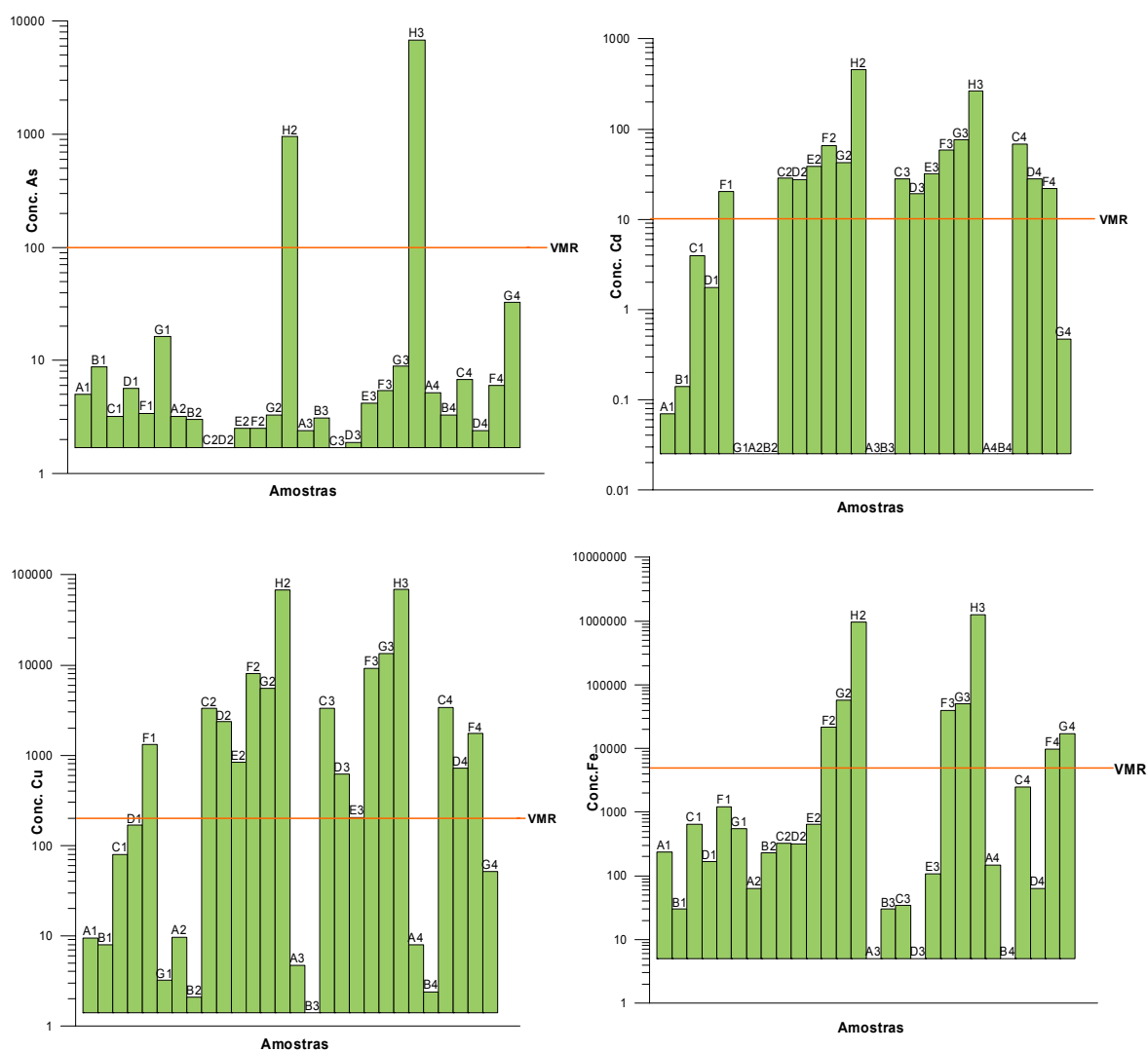


Figura 5.10 – Variação sazonal e espacial de As, Cd, Cu e Fe nas águas superficiais das amostras dos locais seleccionados e comparação com os respectivos VMR.

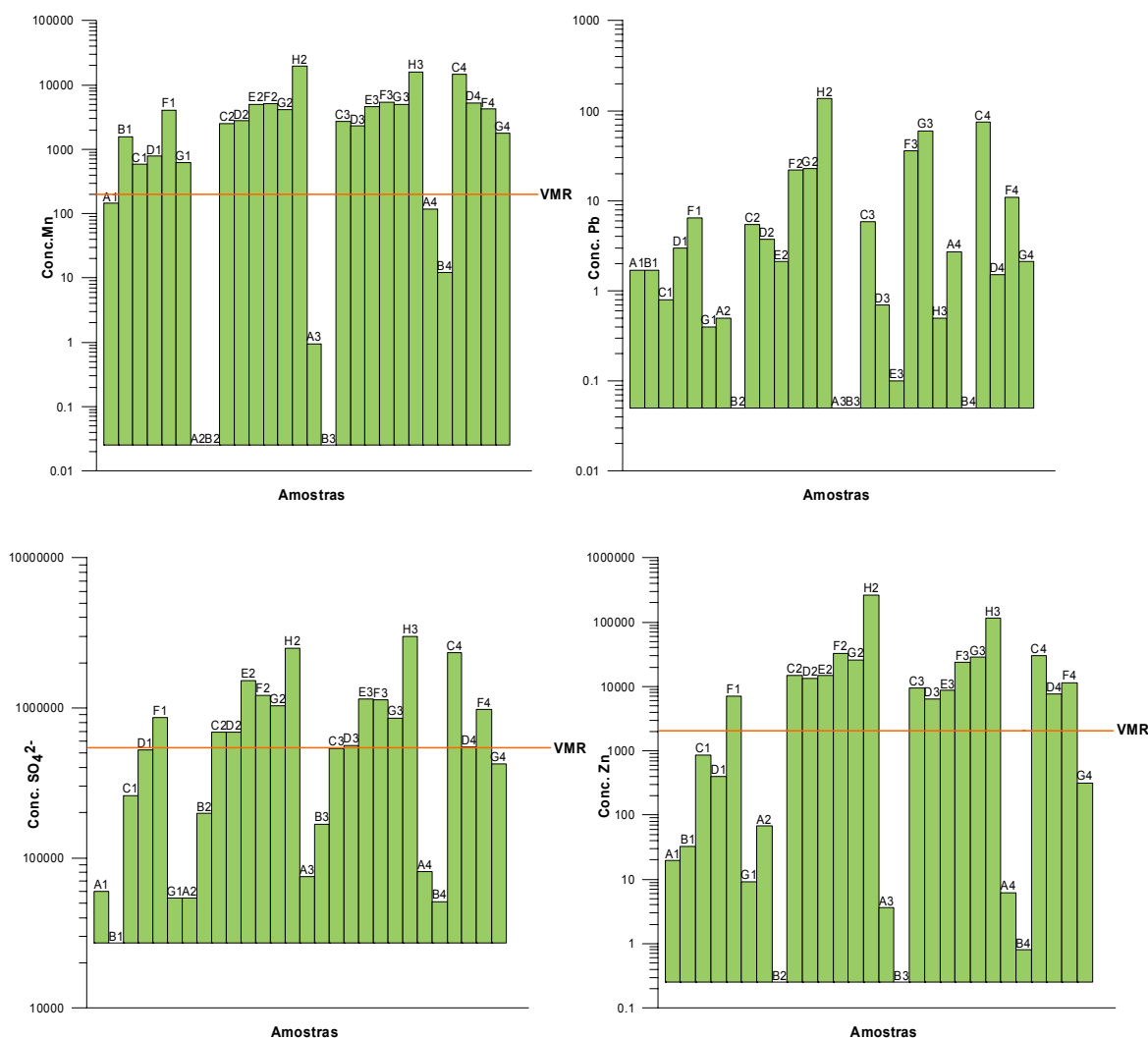


Figura 5.11 – Variação sazonal e espacial de Mn, Pb, SO₄²⁻ e Zn nas águas superficiais das amostras dos locais seleccionados e comparação com os respectivos VMR.

Da observação das figuras 5.8, 5.10 e 5.11 pode-se concluir:

- Exceptuando a primeira campanha (Verão), os resultados obtidos revelam que os valores de condutividade, pH e elementos vestigiais são muito semelhantes e bastante elevados.
- Quando os períodos de dissolução coincidem com fortes precipitações, durante o Inverno, Primavera e Outono, pode ocorrer aumento significativo de acidez e de concentração metálica nas águas de drenagem. Este facto pode ser explicado pelo efeito de lixiviação dos metais precipitados nos cursos de água, aquando das primeiras chuvas, após longos períodos de seca (entre 3 a 4 meses).

- Os parâmetros físico-químicos não apresentam uma variação uniforme, verificando-se sempre um aumento das concentrações, nos locais a jusante da mina (F, G, H).
- Verifica-se que as concentrações mais elevadas de todos os metais e da condutividade e os valores mais baixos de pH, pertencem às amostras H2 e H3 (local mais próximo da mina).
- Os elementos que apresentam concentrações mais elevadas, pela seguinte ordem de grandeza, são: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$.
- O VMR do Pb (5000 ppb) nunca é ultrapassado e o VMR do As só é ultrapassado no local H. Todas as amostras ultrapassam o VMR do Mn, excepto as pertencentes aos locais A e B.
- Os locais A e B são os que apresentam concentrações mais baixas para todos os parâmetros físico-químicos e nunca ultrapassam os valores de VMR.
- As concentrações muito elevadas de SO_4^{2-} , no local H podem ser devidas aos sulfatos (sendo o mais comum o gesso) que precipitam nesse local. A elevada solubilidade dos sulfatos justifica a sua presença em elevadas quantidades e é geralmente confinada a regiões onde as taxas de evaporação são altas e onde ocorre baixa lixiviação (regiões áridas e semi-áridas) [YONG, 2001]. Este comportamento pode ser justificado pelo facto de nos meses de Verão, quando a evaporação é intensa, ocorrerem eflorescências de cor variável na superfície das escombreyras e na confluência das drenagens ácidas de mina. A melanterite é dos sais mais frequentes e que se formam em ambientes especialmente ácidos.

Os resultados hidroquímicos das águas das ribeiras sob influência directa da área mineira de Aljustrel não permitiram constatar a existência de uma variação sazonal bem definida. Estes resultados podem ser justificados pelo facto de o ano em que se efectuou a amostragem ter sido climatologicamente atípico (baixa pluviosidade e temperaturas elevadas).

5.5 Classificação das águas

O manuseamento e o estudo de análises químicas podem ser simplificados com o uso de gráficos e diagramas, em especial quando se trata de fazer comparações entre várias análises de água de um mesmo lugar em épocas distintas ou de diferentes lugares. Estes gráficos ou diagramas podem realçar variações temporais, variações espaciais ou relações entre iões da mesma amostra. As representações que têm como

objectivo realçar a composição iónica de uma água e permitir a comparação com outras águas são designadas diagramas.

5.5.1 Diagrama de Ficklin

Com o objectivo de efectuar a classificação das águas em relação ao pH e ao conteúdo em metais (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn), as amostras relativas às diferentes campanhas foram projectadas no diagrama de Ficklin [FICKLIN *et al.*, 1992] (Figura 5.12).

Na primeira campanha, todos os locais (com excepção do local F1 que apresenta uma água de carácter moderadamente ácido, metal alto) apresentam águas de carácter aproximadamente neutro com conteúdo em metal baixo.

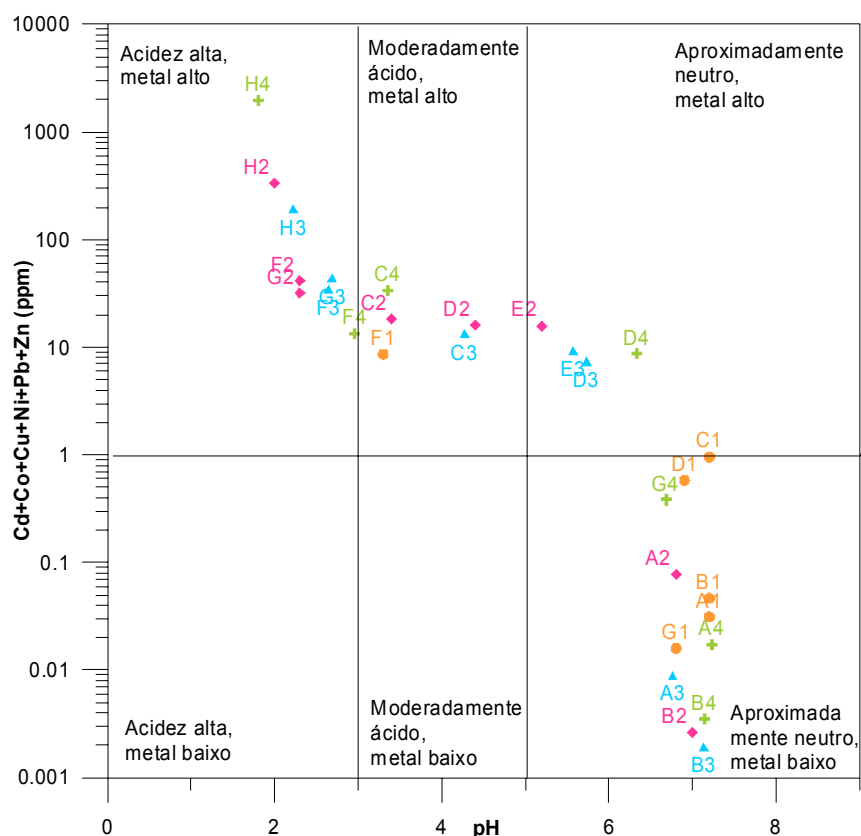


Figura 5.12 – Diagrama de Ficklin (pH/ log (Σ metais dissolvidos)) das amostras de água superficial recolhidas nas ribeiras em estudo.

Na segunda campanha, os locais A2 e B2 apresentam águas de carácter aproximadamente neutro e conteúdo em metal baixo. Os locais C2 e D2 têm águas moderadamente ácidas com conteúdo alto em metal; O local E2 apresenta carácter neutro e conteúdo alto em metal; F2, G2 e H2 são amostras de águas com acidez alta e conteúdo alto em metal.

A terceira campanha tem uma assinatura semelhante à da 2ª campanha para a maioria dos locais, com excepção dos locais D3 e E3 que apresentam uma água de carácter neutro e conteúdo alto em metal.

A quarta campanha é a que apresenta diferenças mais significativas: A4, B4 e G4, águas neutras, com conteúdo baixo em metais; D4, aproximadamente neutro metal alto; C4 moderadamente ácido metal alto; F4 e H4 acidez alta, metal alto.

5.5.2 Diagramas de Piper

O diagrama de forma triangular proposto por Piper, representa uma análise por meio de três pontos, onde estão expressas as relações químicas entre as águas [PATINHA, 1996].

Da análise dos diagramas 5.13 e 5.14, e referindo-nos ao anião e catião maioritário, ressaltam as seguintes considerações:

- A água do local A apresenta uma fácies do tipo bicarbonatada sódica.
- A água do local B apresenta uma fácies do tipo cloretada sódica.
- A água dos locais C, D e G passa, na 1ª campanha, de cloretada sódica, para sulfatada sódica, nas restantes campanhas.
- A água dos locais E e F apresenta uma fácies do tipo sulfatada sódica.
- A água do local H apresenta uma fácies do tipo sulfatada magnesiana.

As águas superficiais das três sub-bacias hidrográficas influentes na zona mineira de Aljustrel apresentam comportamentos globais semelhantes, destacando-se, no entanto, a evolução das características químicas ao longo do curso destas ribeiras. Assim, pode afirmar-se que:

- As águas de zonas não contaminadas, apresentam fácies aniónica cloretada ou bicarbonatada, variando de fácies em função da precipitação, podendo incluir a sulfatada (locais A e B).
- As águas que entram em contacto com material das escombreyras (dominantemente pirite), ou que provenham de águas superficiais contaminadas, apresentam fácies sulfatada (locais E e F) apesar de poderem ser originalmente cloretadas (locais C, D e G).

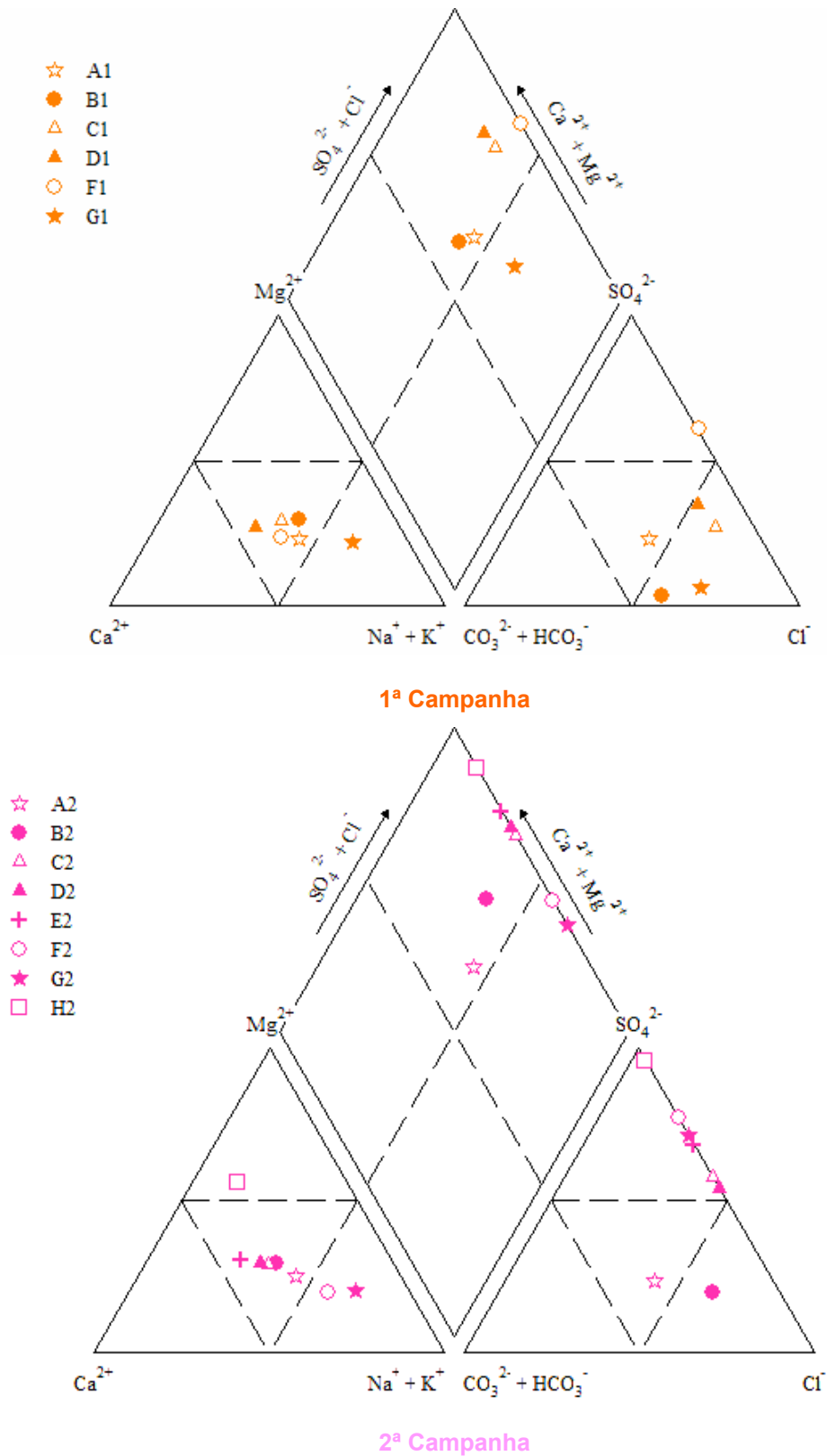


Figura 5.13 – Diagramas de Piper da 1ª e 2ª campanhas de amostragem, onde se encontram representadas as amostras de água superficial dos locais em estudo.

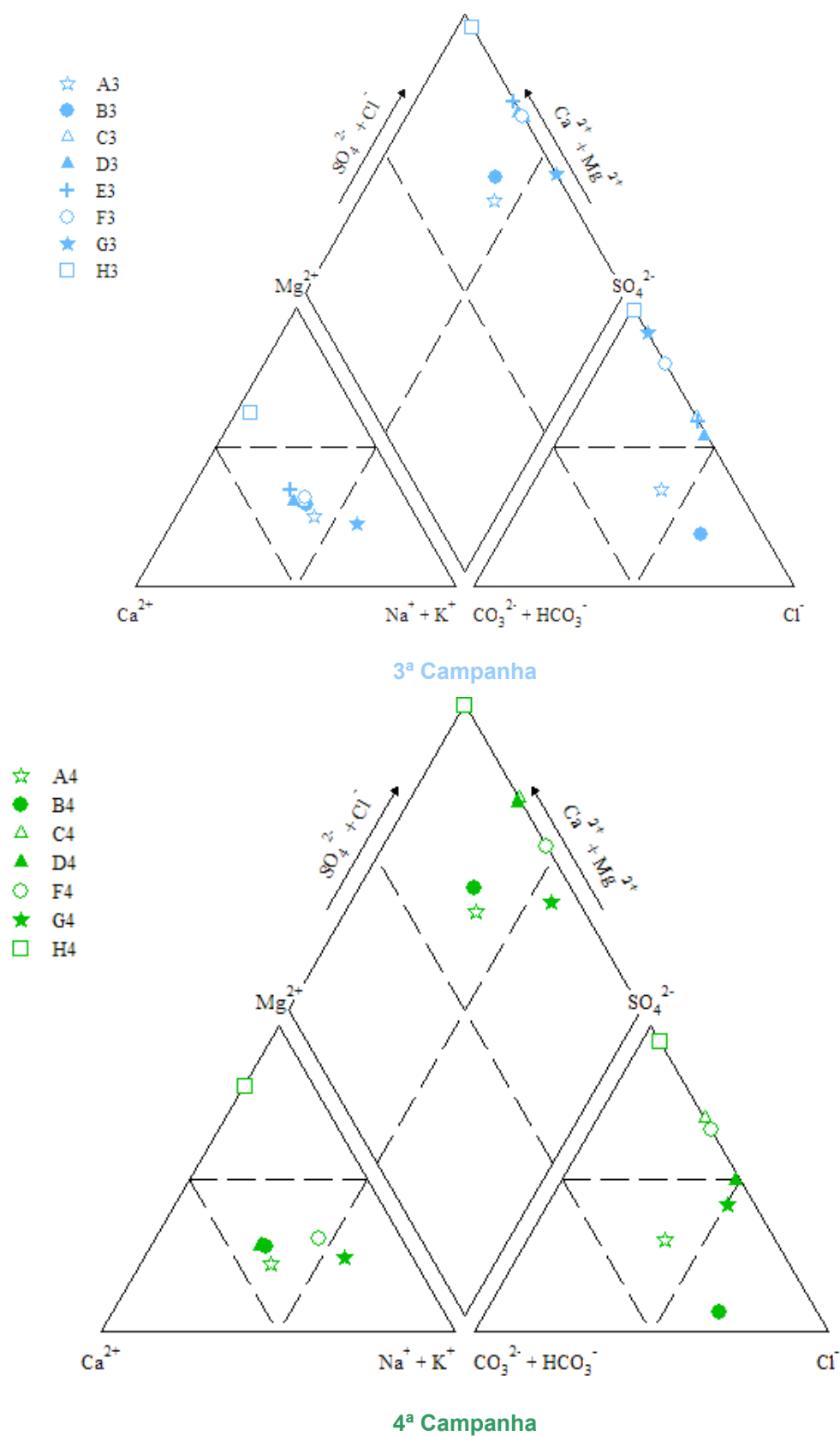


Figura 5.14 – Diagramas de Piper da 3ª e 4ª campanhas de amostragem, onde se encontram representadas as amostras de água superficial dos locais em estudo.

- As águas de acesso rápido, desde zonas de superfície não contaminadas, apresentam fácies catiónica predominantemente sódica ou cálcica.
- As águas que entram em contacto com material das escombreyras ou que provenham de águas superficiais contaminadas apresentam fácies magnésica (local H).
- Em geral, a maior parte das amostras apresentam fácies sulfatadas, que se podem relacionar com águas que contactaram com pirites. Entre elas há um grupo de água sódica que poderia conservar o catião das águas antigas, enquanto outro grupo é de água magnésica que poderia tê-lo incorporado por dissolução fissural de vénulas/filonetes/filões de dolomite.
- As amostras bicarbonatadas (local A), podem corresponder a infiltrações de águas da superfície através de materiais situados por cima da mineralização, que contenham preenchimento de carbonatos nas fissuras.
- Nas zonas a jusante da Ribeira de Água Forte, a recuperação é progressivamente mais acentuada, especialmente em relação à condutividade, pH e sulfatos, até à ribeira do Roxo, onde a fácies dominante é cloretada sódica a cálcica (locais B, C e D), devido aos efeitos da diluição.
- Na ribeira do Roxo observa-se uma mudança da natureza das águas ao aproximar-se da zona de influência mineira, para tornar-se mais sulfatada e menos bicarbonatada. Nos catiões a variação percentual é mínima.

Pode concluir-se que, ao restringir-se o efeito da contaminação e da drenagem ácida de superfície, no sector mineiro, minimizar-se-á substancialmente o seu impacto ambiental.

5.6 Geologia Isotópica

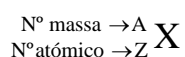
Os átomos são as partículas mais pequenas de um elemento químico que ainda conservam as suas propriedades. São constituídos por três tipos de partículas subatómicas: os prótons, os neutrões e os electrões. O número de prótons presentes no núcleo do átomo é denominado **número atómico** (Z), enquanto o número total de prótons (Z) e neutrões (N) se designa por **número de massa** (A). É possível relacionar o número atómico e o número de massa através da seguinte expressão:

$$A = Z + N$$

Capítulo 5 – Efeito da DAM nas águas superficiais

Todos os átomos do mesmo elemento químico têm idêntico número atômico (Z). Contudo, o número de neutrões (N) pode variar e, como consequência, o número de massa (A) também não se mantém constante. Chamam-se **isótopos** de um elemento químico aos átomos de um elemento químico com diferente número de neutrões.

Para representar simbolicamente a estrutura de um dado isótopo, indica-se o número de massa (A), o número atômico (Z) e o símbolo do elemento químico (X) da seguinte forma:



Na natureza, alguns elementos apresentam um único isótopo (ex: F, Na, Co), outros apresentam dois e outros ainda têm oito ou mais (ex: Sn, Te Xe) [KAUSKOPF & BIRD, 1995]. Embora alguns dos isótopos que ocorrem naturalmente sejam estáveis, a grande maioria são instáveis ou radioactivos [ALONSO & FINN, 1968].

A transformação espontânea de um isótopo instável (radioactivo) num isótopo estável (radiogénico) é conhecida por **decaimento radioactivo** e envolve, na maioria dos casos, a emissão de um de três tipos de partículas: partículas α , partículas β e raios γ [DALRYMPLE & LANPHERE, 1969]. Dependendo da natureza da emissão, os mecanismos de decaimento radioactivo podem ser agrupados nas seguintes categorias: decaimento alfa, decaimento beta (negatrões e positrões), decaimento por captura electrónica e fissão nuclear.

Durante os processos de decaimento radioactivo, a velocidade a que se dá a transformação do isótopo-pai (radioactivo) para o isótopo-filho (radiogénico) é constante e não depende da temperatura, da pressão nem das reacções químicas que estão a ocorrer. Assim, a partir da altura em que um isótopo radioactivo é aprisionado na estrutura de um mineral e começa a decair a uma taxa fixa, dá origem a um número crescente de átomos do isótopo radiogénico [KAUSKOPF & BIRD, 1995]. A equação geral que traduz o decaimento do isótopo-pai, radioactivo para o isótopo-filho, estável, é dada pela seguinte expressão:

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

em que D é o número de átomos do isótopo-filho no momento presente, D_0 , o número de átomos do isótopo-filho que estavam inicialmente no sistema, N , a quantidade de átomos do isótopo-pai que ainda existem no sistema ao fim de um tempo t , e λ , a constante de decaimento [FAURE, 1986].

Sabendo os valores de D , D_0 ; N e λ , é possível determinar t , i.e. a idade do mineral. Para além das suas aplicações em geocronologia, as variações nas composições isotópicas dos materiais geológicos estão a ser cada vez mais utilizadas na caracterização das fontes e dos processos envolvidos na sua formação.

São vários os sistemas isotópicos que têm vindo a ser utilizados em geoquímica. Neste trabalho usaram-se apenas análises isotópicas Rb-Sr pelo que se tratará em mais detalhe este sistema.

5.6.1 Sistema isotópico Rb-Sr

O rubídio é um metal alcalino que tende a substituir o potássio em minerais enriquecidos neste elemento, como os feldspatos, biotite, moscovite, etc. Tem dois isótopos naturais, o ^{85}Rb que é estável e muito abundante (72,17%), e o ^{87}Rb que é radioactivo e ocorre em menores quantidades (27,83%) [FAURE, 1986]. O ^{87}Rb sofre decaimento do tipo β^- para o isótopo-filho estável: ^{87}Sr .

O estrôncio é um elemento do grupo dos metais alcalino-terrosos. Tem um raio iónico (1,13 Å) ligeiramente superior ao do cálcio (0,99 Å), pelo que é facilmente incorporado em minerais ricos em Ca. É o caso dos carbonatos (calcite, dolomite e, especialmente, aragonite), das plagioclases, da apatite e de alguns sulfatos (gesso e anidrite). O estrôncio é ainda o catião principal da estroncianite (SrCO_3) e da celestite (SrSO_4), que são minerais cuja ocorrência está predominantemente associada a depósitos hidrotermais e rochas carbonatadas [FAURE, 1986; CAPO *et al.*, 1998]. Para além do isótopo radiogénico ^{87}Sr , o Sr tem mais três isótopos naturais, todos estáveis: ^{84}Sr , ^{86}Sr e ^{88}Sr . A equação fundamental do decaimento radioactivo aplicada ao sistema Rb-Sr, assume a seguinte forma:

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}_0 + ^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1)$$

Uma vez que é difícil quantificar a abundância absoluta dos diferentes isótopos, as análises isotópicas são normalmente expressas através de razões em relação a um isótopo estável, que não é produzido durante o decaimento radioactivo. No sistema Rb-Sr, o isótopo estável adoptado como denominador é o ^{86}Sr . Deste modo, a equação anterior passa a ser dada por:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = \left(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\right)_0 + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1)$$

É por isso que se usam as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em vez dos valores de ^{87}Sr na caracterização dos materiais geológicos [KAUSKOPF & BIRD, 1995].

Como se referiu anteriormente, o Rb e o Sr não são igualmente incorporados pelos minerais constituintes das rochas, o que faz com que as razões Rb/Sr variem de mineral para mineral. Nos minerais mais comuns nas rochas da crosta, as razões Rb/Sr aumentam no seguinte sentido: plagioclase, hornblenda, feldspato alcalino, moscovite e biotite. Quando estas fases minerais coexistem na mesma rocha, os minerais com razões Rb/Sr mais altas tendem a apresentar razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais elevadas, como consequência do decaimento de ^{87}Rb para ^{87}Sr [BULLEN *et al.*, 1996a, 1996b; BULLEN & KENDALL, 1998]. Outro factor que tem uma influência determinante no valor das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos minerais é a idade, pois as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tendem a aumentar com o passar do tempo.

Por este motivo, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas rochas vão variar em função do tipo de minerais que as compõem e da sua idade de formação. Nas rochas mais antigas, com maiores quantidades de minerais ricos em Rb (e.g. granitos) observar-se-ão razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais elevadas do que em rochas mais jovens e com proporções mais altas de minerais pobres em Rb (e.g. basaltos).

5.6.2 Geoquímica e Aplicações do Estrôncio

Devido à sua elevada massa atómica, o Sr não sofre fraccionamento significativo no decurso dos processos biológicos e geológicos, contrariamente ao que acontece com os sistemas isotópicos de massa reduzida (C, H, O, S, etc). Por este motivo, as composições isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos materiais naturais constituem ferramentas essenciais para determinar as contribuições relativas das diferentes fontes de Sr envolvidas na sua génese [CAPO, 1998].

Em sistemas geo-hidrológicos, os isótopos de Sr têm sido aplicados com sucesso tanto na investigação de processos de mistura de águas com origem distinta, como na caracterização e quantificação dos mecanismos de interacção água-rocha. A sua utilização como traçadores geoquímicos e ambientais baseia-se nos seguintes pressupostos:

- a desintegração de ^{87}Rb para ^{87}Sr é um processo muito mais lento do que a escala temporal em que se estabelece um sistema hidrológico, o que faz com que as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas não sejam influenciadas pelo decaimento radioactivo [BULLEN *et al.*, 1996; ANDRADE, 2002].
- nas águas, os isótopos de Sr comportam-se como traçadores conservativos uma vez que, devido à sua elevada massa atómica, não sofrem fraccionamento natural. A

razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de uma água pode, por isso, ser interpretada como o resultado da mistura de “fontes” que contribuíram para o sistema (e.g. rochas e/ou minerais percolados, diferentes tipos de águas, contaminantes agrícolas, etc.) [e.g. NÉGREL *et al.*, 2001; ANDRADE, 2002; NÉGREL & PAUWELS, 2004];

- as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas são fortemente influenciadas pelas razões Rb/Sr e idades das rochas e/ou minerais com que interagem [FAURE, 1986].

A concentração de Sr existente nas águas, não é necessariamente estequiométrica, podendo ser dominada pela desagregação dos minerais mais reactivos. Nesta perspectiva, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água nem sempre reflecte a composição isotópica da rocha-total, pois é determinada pelas taxas de dissolução dos minerais do encaixante. Assim, em sistemas geo-hidrológicos onde ocorre lixiviação preferencial de um constituinte específico da rocha, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água será controlada essencialmente pela composição isotópica dessa fase mineral [GOFF *et al.*, 1991; AIRES-BARROS & MARQUES, 2003].

Com efeito, as reacções de hidrólise da plagioclase parecem dar-se a um ritmo mais rápido do que as de outros minerais (e.g. feldspato potássico e biotite) [LASAGA, 1984]. Por isso, nos casos em que os fenómenos de interacção água-plagioclase dominam, as águas tenderão a apresentar valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativamente baixos, porque a plagioclase apresenta razões Rb/Sr e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inferiores às do feldspato potássico e da biotite. Por outro lado, as reacções de hidrólise de feldspato potássico e biotite traduzir-se-ão num aumento do valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas [NÉGREL *et al.*, 2001].

Trabalhos recentes demonstram que as variações nas razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em sistemas aquíferos fornecem informações relevantes sobre o número e tipo de fontes de Sr amostradas pelo movimento de água subterrânea, áreas de recarga, sentido de fluxo subterrâneo, tempo de residência e distribuição e reactividade de cada um dos minerais com os quais as águas interagiram [e.g. BULLEN *et al.*, 1996; NÉGREL *et al.*, 2001; ANDRADE, 2002; OJIAMBO *et al.*, 2003]. O estudo das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permite ainda identificar e quantificar os processos de mistura entre águas subterrâneas e superficiais [BULLEN *et al.*, 1996a; KATZ & BULLEN, 1996; OJIAMBO *et al.*, 2003].

Nas águas superficiais, as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ parecem estar estreitamente relacionadas com a intensidade e natureza dos processos de meteorização [ANDERSON, 1992]. A deposição atmosférica, os fenómenos de troca catiónica e os mecanismos de mistura de águas são outros dos factores que podem exercer uma influência

Capítulo 5 – Efeito da DAM nas águas superficiais

determinante no comportamento do Sr nas águas superficiais [GRAUSTEIN, 1983; MILLER, 1993; AUBERT, 2002].

Para finalizar, deve notar-se que a actividade antropogénica, como por exemplo a agricultura, também pode afectar a concentração de Sr tanto nos aquíferos como nos cursos de água superficiais. A utilização de fertilizantes contendo dolomite e materiais ricos em potássio, azoto e fosfato provocam frequentemente alterações nas taxas de libertação e troca iónica de Sr no solo e originam padrões complexos de variação química e isotópica nas águas que com eles interagem [BÖLKE & HORAN, 2000; NÉGREL & PAUWELS, 2004].

5.6.3 Apresentação e interpretação dos resultados

As amostras de águas foram colhidas durante duas campanhas de campo realizadas a 16 de Dezembro de 2005 (2ª campanha) e 17 de Março de 2006 (3ª campanha). A localização dos diferentes pontos de amostragem pode ser consultada na Figura 3.1, do capítulo 3. Na tabela 5.5, apresentam-se as concentrações de Sr e as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas nas águas amostradas. Para efeitos de comparação, indicam-se também as composições isotópicas disponíveis na bibliografia para águas da chuva colhidas noutras zonas do território continental português [ANDRADE, 2002; SARAIVA, 2006].

Tabela 5.5 – Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e concentrações de Sr nas águas amostradas e nas águas da chuva.

Pontos amostragem	Amostras de água	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2ª campanha)	Sr (ppb)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (3ª campanha)	Sr (ppb)
A	BAI – Barragem Águas Industriais	0,709509 ± 45	144,2	0,709546 ± 40	171,6
B	R – Roxo	0,711116 ± 41	401,6	0,710972 ± 38	473,9
C	PF – Porto Ferreira	0,710889 ± 40	368,6	0,710894 ± 44	368,8
D	J – Jungeiros	0,710387 ± 30	531,2	0,710249 ± 33	633,4
E	AA – Água Azeda	0,710137 ± 40	605,7	0,710491 ± 37	694,5
F	AF – Água Forte	0,711160 ± 31	284,7	0,711239 ± 31	295,2
G	PC – Ponte Curval	0,711262 ± 38	237,0	0,710733 ± 45	183,4
H	PB – Porto de Beja	0,710278 ± 38	206,4	0,712694 ± 36	40,2
Águas da chuva					
	X – Boticas*	0,710040 ± 82	n.d.		
	CH – Chaves**	0,710599 ± 14	0,0010		
	VI – Vidago**	0,710804 ± 14	0,0015		
	PS – Pedras**	0,711326 ± 14	0,0013		

dados extraídos de: *- SARAIVA (2006) E **- ANDRADE (2002)

A maioria das águas analisadas mostram razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compreendidas entre 0,710-0,711 e não exibem variações significativas das suas assinaturas isotópicas entre campanhas, confirmando o carácter conservativo dos isótopos de Sr como traçadores geoquímicos. Exceptuam-se a amostra da Barragem das Águas Industriais (A), com valores muito inferiores aos das restantes águas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,709$) e a análise obtida na amostra Porto de Beja (H), na 3ª campanha ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,712$).

Apesar de não ter sido possível obter dados isotópicos para as águas da chuva da região, verifica-se que as composições isotópicas da maioria das amostras analisadas caem dentro do intervalo definido pelas águas das chuvas de outras zonas do país (Figura 5.15), o que aponta para uma pequena influência dos processos de interacção água-rocha nos cursos de água superficial que drenam este sector. No entanto, existem algumas diferenças entre as várias águas analisadas que merecem ser discutidas.

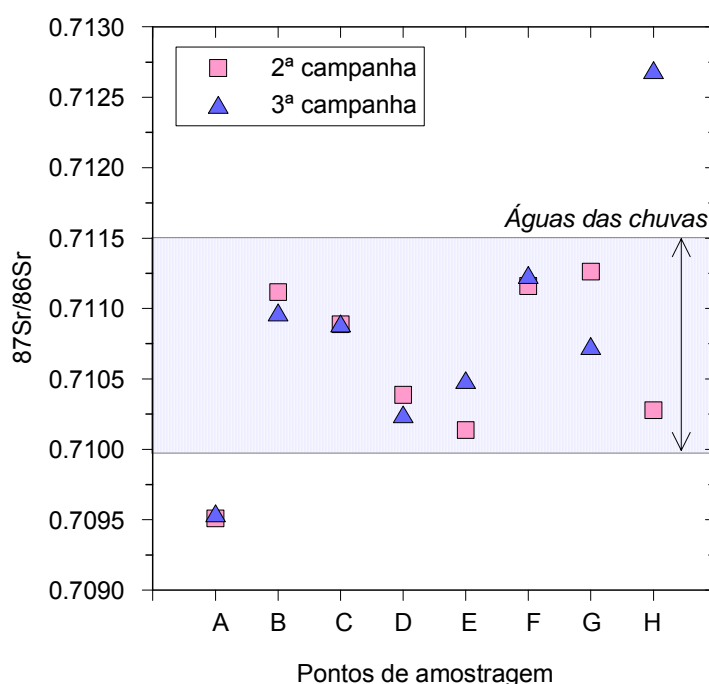


Figura 5.15 – Variação das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de água dos locais de amostragem.

As amostras Roxo (B), Porto Ferreira (C), Jungeiros (D), Água Azeda (E), Água Forte (F) e Ponte do Curval (G) apresentam razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ próximas das que se observam nas águas das chuvas e parecem formar um conjunto relativamente homogéneo. Nota-se, contudo, que as águas de Jungeiros e Água Azeda (D e E) se distinguem das restantes pelos valores relativamente mais baixos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. É de realçar que todas

estas águas circulam numa bacia sedimentar cenozóica (Bacia de Grândola), preenchida por depósitos siliciclásticos continentais resultantes da erosão das rochas do soco antigo circundantes. Consoante a natureza das áreas-fonte que os alimentaram, os sedimentos cenozóicos podem conter fragmentos de minerais e/ou elementos líticos com características isotópicas distintas. Deste modo, é provável que os valores ligeiramente mais altos das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas B, C, F e G resultem de reacções de hidrólise de fases minerais com razões Rb/Sr e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ elevadas (feldspato potássico e/ou biotite) presentes em substratos rochosos ricos em Sr radiogénico (e.g. metapelitos, gnaisses). As baixas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras D e E ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7100\text{--}0,7105$) indiciam, por outro lado, o envolvimento de materiais menos radiogénicos (e.g. rochas ígneas básicas) durante os processos de interacção água-rocha / água-mineral.

As amostras colhidas na Barragem das Águas Industriais apresentam em ambas as campanhas, razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ consistentemente inferiores às das águas das chuvas. O empobrecimento marcado em ^{87}Sr nestas águas sugere uma interacção significativa com rochas pouco radiogénicas (razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \leq 0,709$). Com efeito, esta barragem está localizada em terrenos da Faixa Piritosa Ibérica, de idade Carbónica, numa zona de contacto entre duas unidades geológicas com características distintas: os xistos e grauvaques do Viseano Superior e a formação do Paraíso (Tournasiano-Viseano Inferior), constituída por xistos borra de vinho, xistos negros, tufitos e ocorrências locais de plutonitos e vulcanitos básicos. As assinaturas isotópicas dos materiais ígneos de natureza básica são, em geral, pouco radiogénicas, o que permite explicar os baixos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas da Barragem das Águas Industriais. Mesmo que não se tenha atingido o equilíbrio isotópico global água/rocha, a alteração da plagioclase presente neste tipo de rochas pode ter controlado significativamente a composição isotópica das amostras de água, uma vez que se trata de uma fase mineral com baixas razões Rb/Sr e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Os mecanismos de interacção água-rocha e/ou água-plagioclase parecem, assim, ter tido um papel preponderante no comportamento do Sr nas amostras da Barragem das Águas Industriais.

Finalmente, as amostras de água de Porto de Beja (H) das duas campanhas mostram uma flutuação acentuada dos valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, que dificilmente se explicam por causas naturais (interacção com o substrato rochoso, variações sazonais, tempo de residência). Com efeito, não existem evidências de que estes factores tenham sofrido modificações, entre a 2ª e a 3ª campanha, pelo que é provável que a razão anómala $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ detectada na amostra H da 3ª campanha resulte de contaminação.

A ribeira de Porto de Beja está localizada a jusante de uma ETAR agrícola, onde poderão ter sido lançados fertilizantes contendo dolomite e materiais ricos em potássio, azoto e fosfato. Segundo BOLKE & HORAN (2000) e NÉGREL & PAUWELS (2004), este tipo de produtos provoca frequentemente alterações nas taxas de libertação e troca iónica de Sr no solo e origina padrões complexos de variação química e isotópica nas águas que com eles interagem. A possibilidade de ter havido descargas pontuais de águas mais radiogénicas da ETAR, antes da colheita da amostra da 3ª campanha, não pode ser descartada. Por outro lado, a montante da ribeira existe uma barragem (Barragem de Monte Ruas) que também pode ter contribuído para a dispersão das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas de Porto Beja. Para avaliar as hipóteses levantadas, seriam necessárias análises isotópicas de águas da ETAR e da barragem, o que transcende os objectivos do presente trabalho.

Na figura 5.16, mostra-se a variação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função das concentrações de Sr para as amostras analisadas. Tal como anteriormente, as águas da Barragem das Águas Industriais (A) destacam-se claramente da nuvem de pontos definida pelas restantes amostras pelos seus baixos teores em Sr (Sr <200 ppb), sugerindo que o comportamento do Sr nestas águas foi fortemente controlado pela litologia.

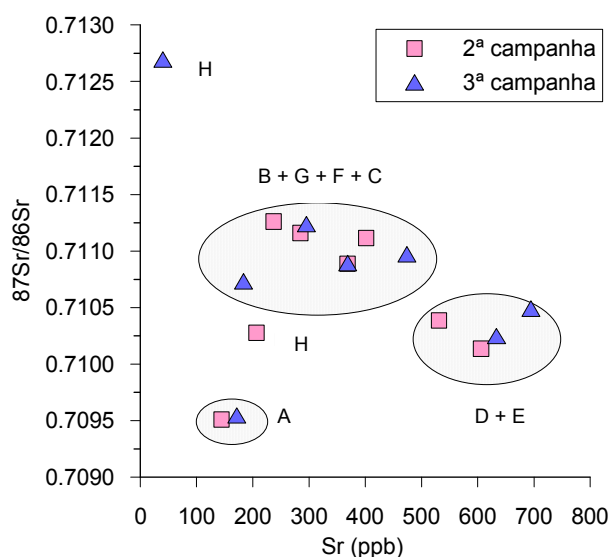


Figura 5.16 – Variação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função das concentrações de Sr para as amostras analisadas.

A água da Ribeira de Porto Beja (H) colhida na 3ª campanha projecta-se como um ponto isolado e volta a revelar uma composição anómala (Sr <100 ppb), que deverá estar

relacionada com os efeitos de contaminação da ribeira com águas de descarga da ETAR ou da Barragem de Monte Ruas.

As outras amostras podem subdividir-se em dois grupos. O primeiro grupo, com concentrações de Sr compreendidas entre 200-500 ppb, inclui as águas do Roxo (B), Ponte do Curval (G), Água Forte (F) e Porto Ferreira (C), enquanto o segundo grupo abrange as amostras de Jungeiros (D) e Água Azeda (E) e apresenta valores altos de Sr ($\text{Sr} > 500$ ppb). As diferenças observadas parecem indicar que a natureza da matriz rochosa tem uma influência determinante no quimismo das águas, reforçando as conclusões retiradas previamente.

NÉGREL & PAUWELS (2004) recomendam a utilização do diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs Mg/Sr para discriminação de fontes (e.g. água da chuva, tipo de litologia drenada e poluição). Efectivamente, a projecção das águas analisadas neste diagrama (Figura 5.17) permite separá-las em três grupos distintos: 1) as águas da Barragem das Águas Industriais com razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ baixas e Mg/Sr variáveis; 2) as águas da ribeira de Porto Beja, mostrando uma acentuada flutuação de ambas as razões; 3) e as restantes águas, com razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ intermédias e baixas razões Mg/Sr .

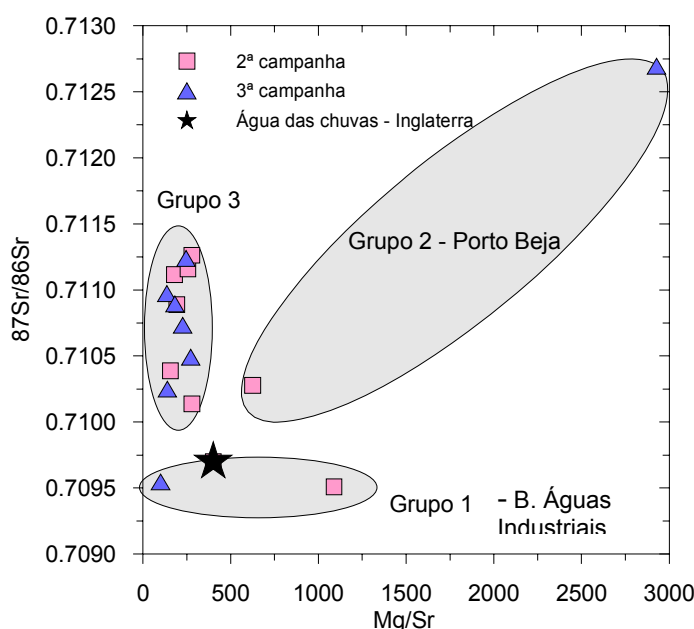


Figura 5.17 – Variação das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função das razões Mg/Sr para as amostras analisadas.

A presença de razões Mg/Sr tendencialmente mais altas nas águas da Barragem das Águas Industriais (grupo 1), conjuntamente com os seus baixos valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, mostra a importância que a ocorrência de litologias ígneas básicas no substrato encaixante pode

exercer na composição química e isotópica das águas naturais. Sugere ainda que o tempo de residência destas águas foi suficientemente prolongado para permitir que os fenómenos de interacção água-rocha tivessem lugar.

Por outro lado, a elevadíssima razão Mg/Sr apresentada pela amostra da Ribeira de Porto Beja colhida na 3ª campanha (grupo 2) parece apontar para uma contribuição de Mg de origem antropogénica, o que, a confirmar-se, demonstra que a razão Mg/Sr constitui um bom indicador de poluição.

Finalmente, as baixas razões Mg/Sr obtidas para as águas do grupo 3 são compatíveis com a sua circulação num ambiente em que predominam depósitos sedimentares siliciclásticos resultantes do desmantelamento das rochas metamórficas envolventes, pobres em Mg (metapelitos, metagrauvaques, gnaisses), como é o caso da bacia cenozóica de Grândola.

CAPÍTULO 6
Efeito da Drenagem Ácida de Minas nas Comunidades
de Diatomáceas

6.1 Impacto dos parâmetros físico-químicos nas comunidades de diatomáceas

A drenagem ácida tem efeitos nefastos nos ecossistemas aquáticos. Em sistemas lóticos, o aumento da acidez leva à diminuição da riqueza específica e da diversidade de espécies de algas [MULHOLLAND *et al.*, 1986; PLANAS, 1996; VERB & VIS, 2000]. O decréscimo da riqueza específica é frequentemente associado a vários factores incluindo níveis letais de sais metálicos e valores baixos de pH, com um influxo de precipitados metálicos que podem destruir substratos normalmente colonizados pelas algas [LEATHERMAN & MITSCH, 1978; KEATING *et al.*, 1996].

A poluição por metais diminui a produtividade e diversidade das algas e altera a composição em espécies. A toxicidade por metais é influenciada pela especiação metálica que varia com a composição do meio [TAKAMURA *et al.*, 1998]. A poluição metálica tem motivado também numerosos estudos de monitorização, que pretendem estabelecer uma relação entre a composição em espécies de diatomáceas e o nível de contaminação metálica [CATTANEO *et al.*, 2004; DENICOLA, 2000; SABATER *et al.*, 2003; VAN DAM *et al.*, 1981].

As diatomáceas, como biomonitores, fornecem um aviso de uma possível deterioração ambiental. Estes microrganismos vivem em diferentes habitats podendo classificar-se como planctónicos ou bentónicos.

As algas fixas (bentónicas) dominam muitas vezes a biomassa de algas dos pequenos cursos de água e representam mais de 90 % de todas as espécies de algas; nestas estão incluídas todas as espécies das diatomáceas Pennales.

As comunidades de diatomáceas do perifíton (comunidade que vive sobre a superfície de substratos submersos na água, sendo a maioria autotróficos) [ALOI, 1990 in WETZEL, 1993] foram as escolhidas, porque ao viverem aderentes vão integrando as alterações da qualidade da água a que vão estando sujeitas, respondendo ao stress ambiental com alterações na estrutura e na composição taxonómica da própria comunidade.

As diatomáceas perifíticas subdividem-se em epilíticas (comunidades existentes em substratos rochosos), epifíticas (encontram-se na superfície de plantas submersas), epipélicas (diatomáceas que se desenvolvem no lodo) e epipsâmicas (encontram-se na superfície e interstícios dos grãos de areia). As comunidades epilíticas são colhidas por raspagem de pedras e as epifíticas por espremedura da vegetação aquática; para se

estudar as comunidades epipéllicas ou epipsâmicas procede-se à respectiva colheita de lodo ou de sedimento.

Neste estudo recolheram-se, sempre que possível, diatomáceas epifíticas, epilíticas e epipsâmicas de forma a analisar as diferenças e/ou semelhanças entre as comunidades destes diversos habitats.

6.2 Métodos de Análise Multivariada: Análise Canónica de Correspondências

Cada local de amostragem pode ser descrito por um grande número de espécies que por sua vez são afectadas por vários parâmetros ambientais. O objectivo da análise multivariada é tratar um conjunto de dados como um todo, de modo a evidenciar a sua estrutura, condensando a informação de uma forma simples e ecologicamente interpretável [ALMEIDA, 1998].

No caso de dados multivariados podemos utilizar uma aproximação por ordenação representada por métodos de análise directa de gradiente [LEPŠ & ŠMILAUER, 2003]. A ordenação é um método de análise exploratória dos dados da comunidade, sem prévia informação do ambiente [TER BRAAK, 1987b]. É usada para estruturar os dados e para reduzir os mesmos à adimensionalidade [TER BRAAK, 1996].

O método unimodal de ordenação escolhido foi a Análise Canónica das Correspondências (ACC), uma vez que permite:

- desvendar o modo como uma multiplicidade de espécies responde simultaneamente a factores externos (i.e. variáveis ambientais);
- identificar gradientes ambientais importantes na determinação da composição das comunidades biológicas [TER BRAAK, 1987b];

A sua utilização é recomendada quando dois ou mais dos seguintes critérios são satisfeitos:

- as relações são unimodais;
- os dados apresentam valores positivos e/ou com muitos zeros;
- os dados são composicionais, no sentido em que os valores relativos são relevantes para o problema [TER BRAAK, 1987b].

Deste modo, com a ACC pretendeu-se:

- determinar qual a variação da comunidade biológica passível de ser explicada pelos parâmetros ambientais, definindo assim os gradientes mais importantes dessa variação;

- verificar a existência de uma variação nas comunidades de diatomáceas, em locais com características ambientais muito diferentes, sendo de esperar relações não lineares entre as espécies e as variáveis ambientais;

Tendo como base o comprimento de gradiente ao longo do 1º eixo (> 4 desvios padrão) foi determinado que realmente a ACC poderia ser aplicada a estes dados [LEPŠ & ŠMILAUER, 2003].

Para realizar este estudo estatístico utilizou-se o programa CANOCO que foi desenvolvido em 1988 e actualizado em 1990 por TER BRAAK. Foi utilizada a versão mais actualizada do CANOCO: versão 4.5 [TER BRAAK & ŠMILAUER, 2002]. Uma das opções deste programa é a selecção progressiva das variáveis ambientais, o que reduz o número de variáveis para um número manuseável e ao mesmo tempo, escolhe as variáveis ambientais que melhor explicam a dispersão das espécies. Neste processo todas as variáveis são analisadas, uma de cada vez, e ordenadas de acordo com a quantidade de variação dos dados das espécies que é explicada por cada uma. Após selecção da melhor variável o método reordena as restantes variáveis.

O significado estatístico do efeito de cada variável a ser adicionada é testado por um teste de permutações de Monte Carlo, que após ordenação das variáveis ambientais, utiliza como hipótese nula a permutabilidade dos resíduos das espécies. É fornecido um valor de F que é comparado com o valor de F obtido pelos verdadeiros resíduos após escolha do número de permutações a utilizar [ALMEIDA, 1998]. O poder do teste aumenta com o número de permutações, tendo sido por isso escolhido, o número máximo de permutações: 499. Quando a variável é considerada não significativa ($P \geq 0,05$) não é incluída na análise, parando-se a introdução de mais variáveis [ALMEIDA, 1998]. As variáveis não seleccionadas representam uma porção não significativa da variação dos dados biológicos, e como tal, são excluídas da análise e introduzidas como variáveis passivas. Estas variáveis não definem eixos canónicos mas podem ser correctamente posicionadas nos diagramas de ordenação [ALMEIDA, 1998].

No gráfico de ordenação resultante de uma ACC as espécies e os locais são representados por pontos e as variáveis ambientais por vectores. Os vectores são centrados na origem (0,0), onde cada variável ambiental assume o seu valor médio. O vector aponta na direcção da maior importância da variável físico-química e o comprimento do vector é proporcional a essa importância: quanto maior o vector, maior a

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

sua correlação com os eixos de ordenação e está deste modo, mais relacionado com o padrão de variação das espécies [ALMEIDA, 1998]. Os valores abaixo da média localizam-se no sentido oposto do vector, a partir da origem dos eixos, mas não se encontram representados no gráfico de ordenação. Vectors com direcções próximas apresentam correlações positivas, enquanto que vectores perpendiculares indicam uma falta de correlação; vectores que apontam em sentidos contrários estão negativamente correlacionados [ALMEIDA, 1998].

Devido à natureza dos dados biológicos (abundâncias relativas percentuais) considerou-se necessário aplicar uma transformação aos dados das espécies, sendo a raiz quadrada a melhor para este estudo [LEPŠ & ŠMILAUER, 2003]. A matriz inicial era composta por 142 taxa e 31 variáveis ambientais. Na tabela 6.1 apresentam-se os resultados obtidos na Análise Canónica das Correspondências para a totalidade dos dados obtidos.

Tabela 6.1 – Análise Canónica das Correspondências da totalidade dos dados perifíticos quantitativos.

Eixos	1	2	3	4	Inércia Total
Valores próprios	0,470	0,361	0,326	0,239	4,790
Correlações espécies – ambiente	0,967	0,952	0,950	0,962	
%Variância cumulativa:					
das espécies	9,8	17,3	24,1	29,1	
da relação espécies-ambiente	16,9	30,0	41,7	50,3	
Soma de todos os valores próprios					4,790

A inércia total ou variância total obtida dos dados das espécies é de 4,790, onde 50,3% é explicada pelos parâmetros ambientais considerados. Os valores próprios podem variar entre 0 e 1, referindo a importância de cada eixo, ou seja, medem a variação que nos dados das espécies pode ser explicada por cada eixo e em consequência, pelas variáveis ambientais [ALMEIDA, 1998; TER BRAAK & ŠMILAUER, 2002]. No presente estudo os valores próprios são 0,470, 0,361, 0,326 e 0,239 para os eixos 1, 2, 3 e 4 respectivamente. Na figura 6.1 estão representadas todas as amostras, no primeiro plano factorial (eixo 1/eixo 2) da ACC.

Na figura 6.1, observa-se que as amostras dos locais A (Barragem das Águas Industriais) e B (Roxo) apresentam características biológicas e físico-químicas (Capítulos 4 e 5) muito diferentes das restantes e surgem representadas no 1º e 4º quadrantes, respectivamente, concentrando as restantes amostras nos 2º e 3º quadrantes. Este facto dificulta a análise dos restantes locais (os mais correlacionados com os elementos

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

A correlação apresentada na tabela 6.2 mede o peso da relação espécies-ambiente para um eixo em particular [TER BRAAK & ŠMILAUER, 2002] e a correlação apresenta-se elevada, variando entre 0,986 (eixo1) e 0,958 (eixo 4). A percentagem de variância cumulativa das espécies relativa aos dois primeiros eixos explica 19,8% da variação total dos dados biológicos e 28,8% da variação explicada pelas variáveis ambientais.

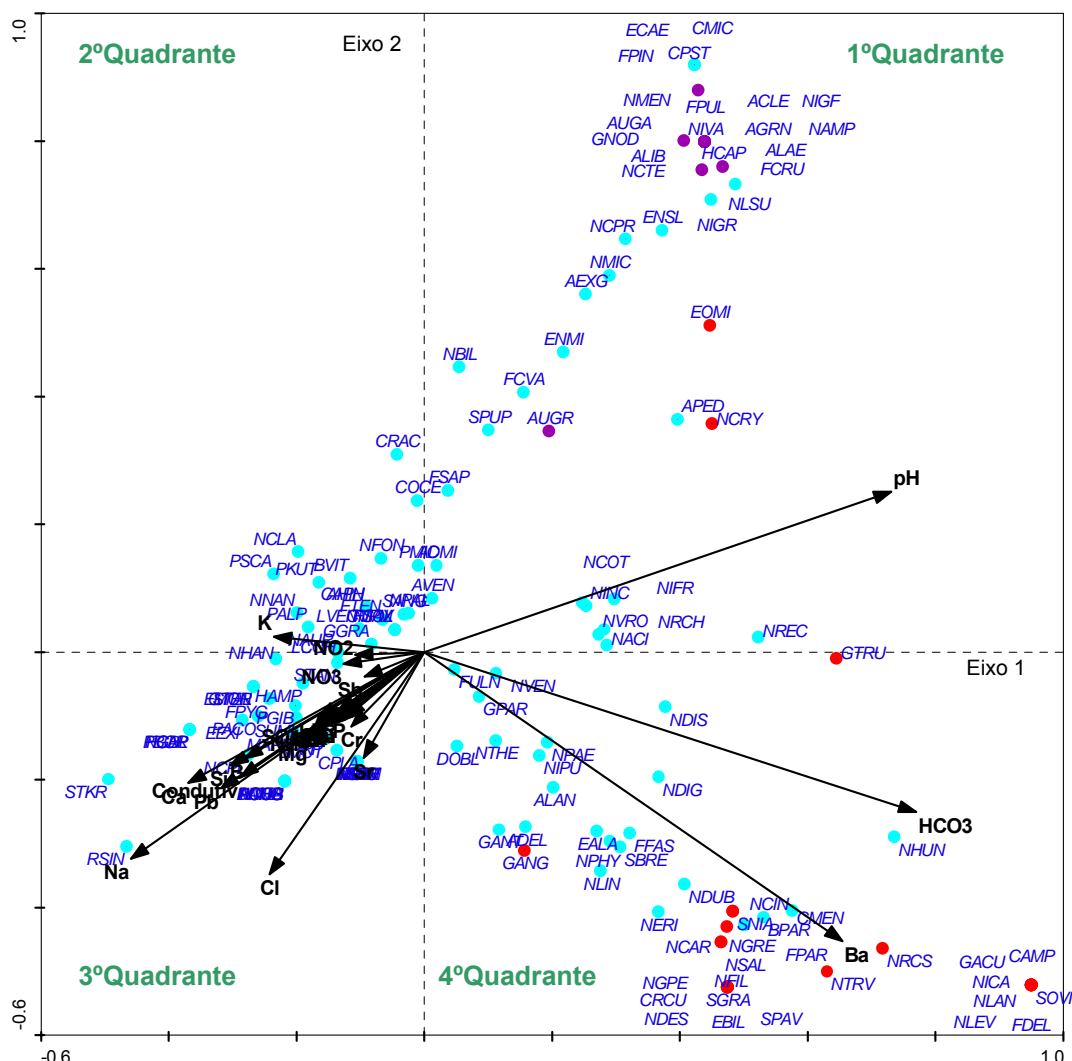


Figura 6.2 – Representação da ACC de todos os taxa perifíticos e dos parâmetros físico-químicos, no primeiro plano factorial.

Tabela 6.2 – Análise Canónica das Correspondências dos dados perifíticos quantitativos, excluindo os locais A, B e H4.

Eixos	1	2	3	4	Inércia Total
Valores próprios	0,402	0,256	0,250	0,205	3,315
Correlações espécies – ambiente	0,986	0,963	0,940	0,958	
%Variância cumulativa:					
das espécies	12,1	19,8	27,4	33,6	
da relação espécies-ambiente	17,6	28,8	39,8	48,8	
Soma de todos os valores próprios					3,315

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

Da análise da tabela 6.3 verifica-se que há uma forte correlação positiva do pH (0,730) com o eixo 1. Este eixo apresenta correlações negativas fortes com o Pb e Si. O eixo 2 apresenta correlação positiva com o Mg (0,599) e negativa com o HCO_3^- e o K. O Ca, Cl e o Sr apresentam correlação positiva com o eixo 3.

Tabela 6.3 – Correlações entre as variáveis ambientais e os eixos canónicos dos dados biológicos quantitativos, extraídos pela ACC.

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4
Al	-0,274	0,112	-0,117	0,057
As	-0,052	0,179	-0,052	-0,041
B	-0,199	-0,322	0,417	-0,133
Ba	0,102	0,208	-0,060	0,472
Ca	0,295	0,464	0,534	-0,201
Cd	-0,303	0,092	-0,149	0,047
Cl	0,457	0,156	0,521	-0,256
Co	-0,261	0,140	-0,061	-0,018
Cr	-0,266	-0,001	-0,180	0,050
Cu	-0,262	0,078	-0,175	0,076
Fe	-0,146	0,094	-0,119	-0,011
K	-0,157	-0,497	0,108	-0,247
La	-0,300	0,169	-0,072	0,054
Li	-0,026	0,409	-0,230	-0,177
Mg	0,273	0,599	0,268	-0,288
Mn	-0,361	0,253	0,153	-0,155
Na	-0,170	0,015	0,202	-0,211
Ni	-0,261	0,236	-0,079	-0,052
P	-0,078	0,159	-0,044	-0,010
Pb	-0,548	-0,072	0,006	0,186
SO_4^{2-}	-0,325	0,427	0,150	-0,112
Sb	-0,121	0,002	-0,114	-0,057
Si	-0,576	0,124	0,265	-0,010
Sr	0,476	0,327	0,518	-0,089
Zn	-0,307	0,035	-0,126	0,056
NO_3	-0,117	0,188	-0,186	0,003
NO_2	-0,102	0,169	-0,162	0,026
NH_4^+	-0,325	0,168	-0,329	0,298
HCO_3^-	0,358	-0,539	0,145	0,089
pH	0,730	-0,300	0,081	-0,224
Cond.	-0,195	0,316	0,235	-0,321

Mediante a análise destes dados é possível concluir que o eixo 1 está associado à acidez do meio aquático, onde o 1º e 4º quadrantes estão associados aos locais de pH mais elevado (locais D e E), em contraste com o 2º quadrante onde estão os locais C, F e H, de pH baixo.

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

Os elementos mais correlacionados com o eixo 2 são HCO_3^- , K, Mg, Ca. Segundo FAVAS (1999), os elementos Ca, Mg e K embora possam ocorrer nas DAM em concentrações elevadas, não são alvo de preocupações ambientais *per se*. No entanto, a presença destes elementos pode limitar alguns dos usos das águas e, em alguns casos, manipular os índices de toxicidade de alguns metais pesados. No entanto, o SO_4^{2-} , a condutividade, o Li e o Ni estão também correlacionados com este eixo e representam a mineralização do meio, devido aos elementos que são continuamente introduzidos pela mina.

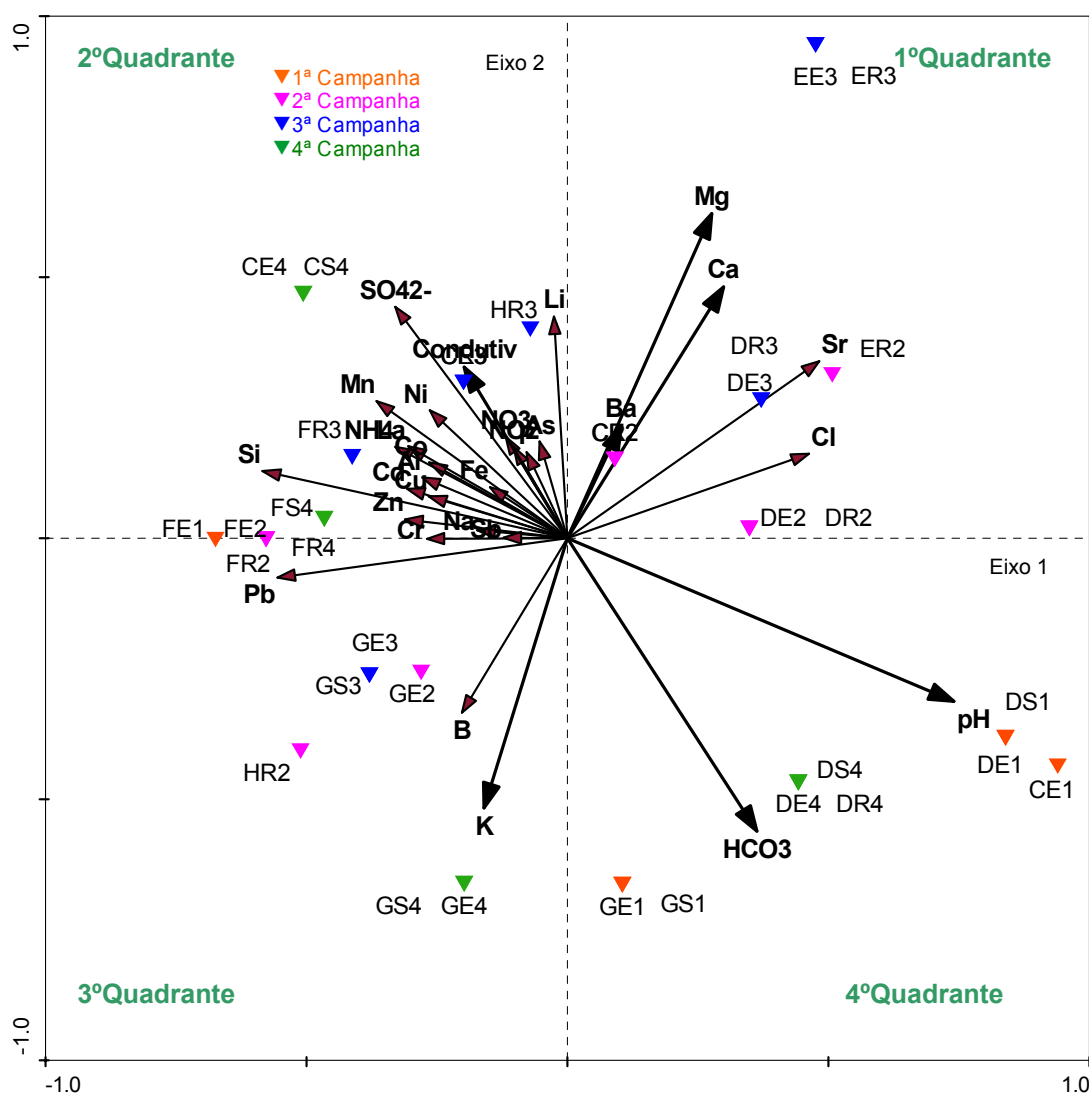


Figura 6.3 – Representação da ACC dos parâmetros físico-químicos e dos locais/tipo de amostragem/campanha, no primeiro plano factorial (Cada amostra está referenciada por uma sigla de 3 letras, em que a 1ª letra (de C a H) corresponde ao local, a 2ª letra corresponde ao tipo de amostragem (E: espremedura, R: raspagem, S: seringa) e o nº refere-se às campanhas (de 1 a 4).

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

Ba, Ca, K, Mg, HCO_3^- e condutividade (correlacionados com o eixo 2) (estão representados nas figuras 6.3 e 6.4 a negrito).

A ACC dos taxa e dos parâmetros físico-químicos está representada na figura 6.4. No anexo III encontra-se a correspondência entre cada taxon e a respectiva sigla identificativa apresentada nesta figura.

Pela análise da figura 6.4, verifica-se que o 2º quadrante está relacionado com a acidez do meio, com as concentrações mais elevadas de elementos vestigiais e com as maiores condutividades. Neste quadrante é possível verificar:

- correlacionados com valores elevados de condutividade e de SO_4^{2-} surgem os taxa: *Caloneis molaris* (CMOL), *Fistulifera saprophila* (FSAP), *Frustulia saxonica* (FSAX), *Navicula digitoradiata* (NDIG), *Navicula viridula var. rostellata* (NVRO), *Nitzschia acicularis* (NACI), *Nitzschia perminuta* (NIPM), *Stauroneis anceps* (STAN), *Nitzschia inconspicua* (NINC) e *Nitzschia frustulum var. frustulum* (NIFR);

- os taxa *Fragilaria capucina var. vaucheriae* (FCVA), *Hantzschia amphioxys* (HAMP), *Luticola mutica* (LMUT), *Achnanthes lanceolata* (ALAN), *Navicula veneta* (NVEN), *Fragilaria fasciculata* (FFAS), *Navicula reichardtiana* (NRCH), *Bacillaria paradoxa* (BPAR), *Eunotia exigua* (EEXI) e *Nitzschia capitellata* (NCPL) estão preferencialmente correlacionados com a mistura de elementos vestigiais: Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb e Zn mas também com os nutrientes NO_3^- e NO_2^- , assim como com o Si, o SO_4^{2-} e a condutividade;

- *Nitzschia capitellata* (NCPL), *Eunotia exigua* (EEXI), e *Nitzschia microcephala* (NMIC) estão correlacionados fortemente com o NH_4^+ ;

- *Luticola ventricosa* (LVEN), *Navicula erifuga* (NERI), *Navicula capitatoradiata* (NCPR), *Nitzschia perspicua* (NPRP) e *Pinnularia alpina* (PALP) encontram-se fortemente correlacionados com o Li;

A comunidade de diatomáceas de um habitat contaminado, quando comparada com a comunidade de um habitat não poluído, pode variar não somente na composição das espécies mas também no grau de tolerância desenvolvido pelas espécies presentes. Devido a este facto, não é simples a relação entre poluição por metais e outros elementos vestigiais e a composição em espécies da comunidade [FOSTER, 1982].

Em oposição ao 2º Quadrante está o 4º Quadrante, onde estão projectados os taxa que preferem locais com valores mais elevados de pH e HCO_3^- e concentrações mais baixas de elementos vestigiais: *Achnanthes minutissimum* (ADMI), *Pinnularia*

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

kuetzingii (PKUT), *Pinnularia microstauron* var. *microstauron* (PMIC) e *Nitzschia pusilla* (NIPU) que são taxa neutrófilos; *Nitzschia hungarica* (NHUN), *Cyclotella meneghiniana* (CMEN), *Fragilaria ulna* var. *ulna* (FULN) - taxa alcalifílicos; *Nitzschia bilobata* (NBIL), *Amphora veneta* (AVEN) - taxa alcalibiontes. *Brachysira vitrea* (BVIT) tem a sua localização neste quadrante, o que se deve ao facto de existir em grande abundância no local D, que apresenta pH > 6,3, na 1ª e 4ª campanhas. Os dados obtidos na bibliografia são contraditórios em relação ao pH óptimo deste taxon. Para DIXIT *et al.* (1991) e para CHARLES *et al.* (1989) este taxon é designado como neutrófilo, mas para VAN DAM (1994) este taxon é acidofílico.

No 3º quadrante foi possível observar:

- muito correlacionados com o Pb: *Achnanthes delicatula* (ADEL), *Nitzschia dissipata* var. *dissipata* (NDIS), *Mayamea atomus* var. *permitis* (MAPE), *Pinnularia acoricola* (PACO), *Surirella minuta* (SUMI);
- um grande grupo de taxa com forte correlação com o B e o K: *Cocconeis placentula* var. *placentula* (CPLA), *Fragilaria capucina* var. *capucina* (FCAP), *Fragilaria tenera* (FTEN), *Navicula gibbula* (NGBL), *Navicula insociabilis* (NINS), *Navicula subminuscula* (NSBM), *Navicula tenelloides* (NTEN), *Neidium affine* (NEAF), *Meridion circulare* (MCIR), *Pinnularia viridis* (PVIR) e *Pinnularia borealis* (PBOR).

Se forem comparados os resultados de uma análise indirecta de gradientes (i.e. AC) com uma análise directa (i.e. ACC) e se os resultados destas duas análise forem similares, então as variáveis ambientais explicam a maior parte da variação das espécies [TER BRAAK, 1986], o que é comprovado neste estudo.

A Análise de Correspondências (AC) é um método indirecto e uma técnica básica de ordenação (ferramenta para a análise exploratória dos dados da comunidade sem prévia informação do ambiente) [TER BRAAK & ŠMILAUER, 2002], onde a distribuição dos locais ao longo dos eixos é feita de acordo com a distribuição das espécies [TER BRAAK & VERDONSCHOT, 1995 in ALMEIDA, 1998]. A AC foi realizada para verificar se os resultados obtidos seriam comparáveis, sem imposição da variabilidade dos parâmetros ambientais.

Tabela 6.4 – Valores próprios e variância explicada pelos quatro primeiros eixos factoriais da AC das amostras seleccionadas.

Eixos	1	2	3	4	Inércia Total
Valores próprios	0,418	0,308	0,275	0,226	3,315
%Variância cumulativa das espécies	12,6	21,9	30,2	37,0	
Soma de todos os valores próprios					3,315

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

A análise de correspondências simples (AC) foi aplicada aos dados das espécies e os valores próprios e variância explicados pelos quatro primeiros eixos (explicam 37,0% da variância total) são apresentados na tabela 6.4.

Os dois primeiros eixos explicam 21,9% da variação total dos dados das espécies, diferindo pouco da percentagem obtida na ACC (19,8%). A variância total é exactamente igual à obtida na ACC (3,315).

Os valores próprios 0,418 (eixo 1), 0,308 (eixo 2), 0,275 (eixo 3) e 0,226 (eixo 4) variam pouco em relação aos obtidos na ACC.

Na figura 6.5 apresenta-se o gráfico de ordenação dos locais e tipos de amostragem obtido na análise de correspondências, onde se constata a existência dos mesmos grupos de locais de amostragem, com uma dispersão semelhante. Desta forma, pode-se concluir que são os parâmetros ambientais que explicam a variação dos dados das espécies.

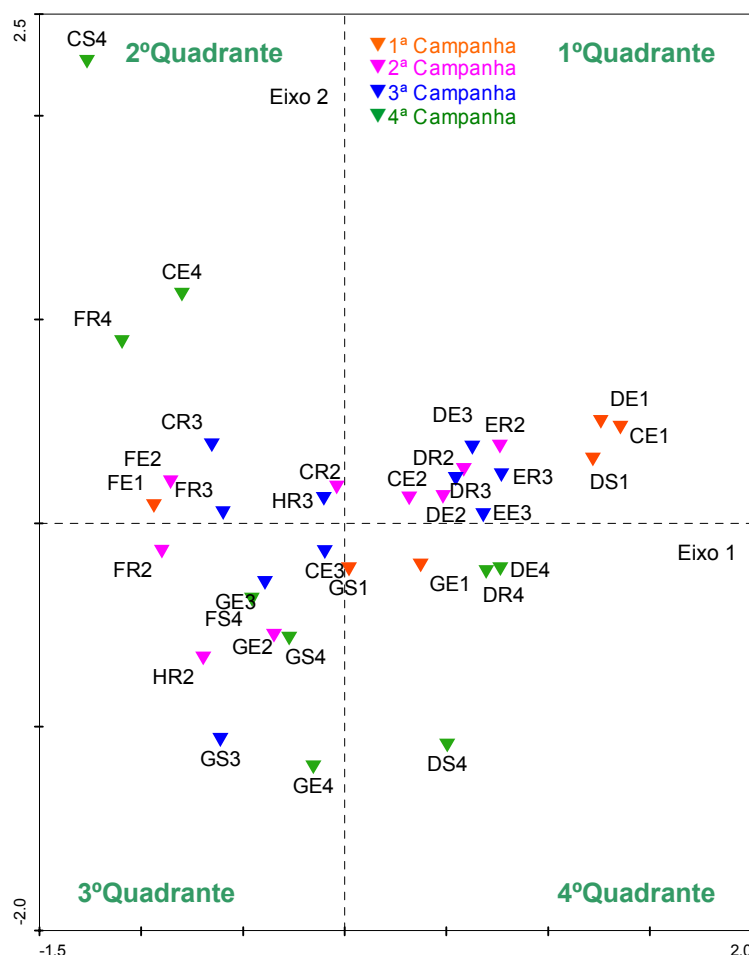


Figura 6.5 – Representação da AC dos locais/tipo de amostragem/campanha seleccionados, no primeiro plano factorial (Cada amostra está referenciada por uma sigla de 3 letras, em que a 1ª letra (de C a H) corresponde ao local, a 2ª letra corresponde ao tipo de amostragem (E: espremedura, R: raspagem, S: seringa) e o nº refere-se às campanhas (de 1 a 4).

6.3 Diversidade dos taxa

6.3.1 Taxa contados

A diversidade específica das diatomáceas varia com os locais de amostragem e com a época do ano. Os taxa mais abundantes num determinado local são os que têm um maior contributo na avaliação da qualidade da água quando essa avaliação é determinada por índices bióticos, mas são os taxa raros os que mais contribuem para aumentar a diversidade desse local.

Na figura 6.6 estão representados os números de taxa contados, por local de amostragem, sem diferenciação de substrato, uma vez que não há diferenças significativas entre eles e por não ter sido possível amostrar em todos os locais, nas quatro campanhas, nem em todos os substratos por local.

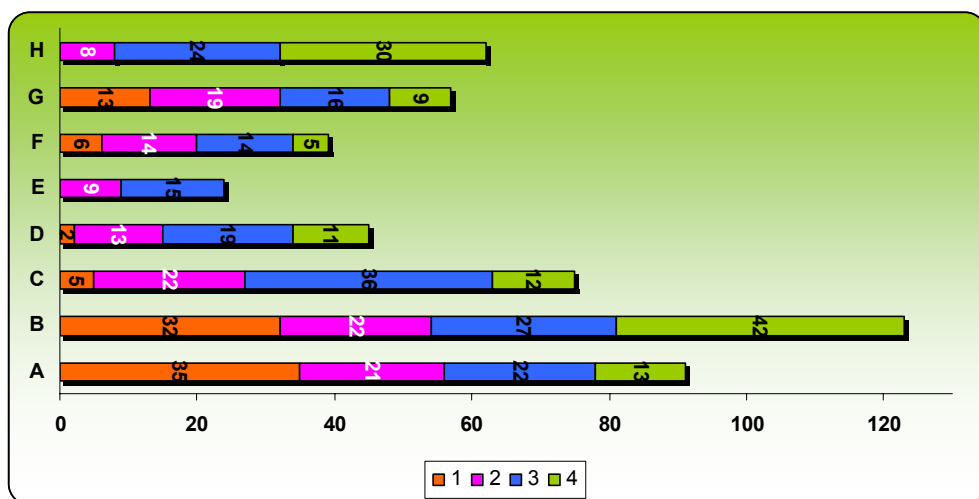


Figura 6.6 – Variação espacial e temporal do nº de taxa de diatomáceas contados, por campanha de amostragem (de 1 a 4).

Da observação da figura anterior verifica-se a existência de um maior número de taxa nos locais A e B, como seria de esperar, uma vez que são locais mais afastados das minas e por isso, menos influenciados pelo pH baixo e pelas elevadas concentrações de elementos traço.

Os locais C e D surgem como pontos intermédios (com uma quantidade intermédia de taxa), fazendo a separação entre os locais mais afastados das minas e os locais mais próximos (E, F e G).

Os locais E, F e G são influenciados pela drenagem ácida das minas e por isso apresentam menor número de taxa e desse modo, menor diversidade específica.

O local H, apesar de ser o mais próximo da mina e o que apresenta valores mais elevados de elementos vestigiais (com excepção da 2ª campanha) apresenta um número considerável de taxa: 24 na 3ª campanha e 30 na 4ª campanha, o que pode ser explicado pelo facto deste local sofrer descargas intermitentes da ETAR de Aljustrel, o que aumenta os níveis de nutrientes e matéria orgânica necessários à sobrevivência das espécies aquáticas e também porque a matéria orgânica é de extrema importância na complexação das espécies iónicas dos metais, reduzindo a sua potencial toxicidade [OLIVEIRA *et al.*, 1985].

De um modo geral, verifica-se a diminuição do número de taxa com a proximidade à mina, do local A para o local G.

6.3.2 Índice de diversidade – SHANNON-WIENER

O índice de SHANNON-WIENER (H') é dos índices de diversidade mais utilizados [ALMEIDA, 1998; BUTCHER, 2003; REISS & KRÖNCKE, 2005] e é definido pela seguinte fórmula [SHANNON, 1948]:

$$H' = - \sum_{i=1}^s \frac{n_i}{N} \log_2 \frac{n_i}{N}$$

s - número de espécies; n_i – número de indivíduos da espécie i; N – número total de indivíduos.

Em 1993 foi elaborada a primeira versão do software OMNIDIA [LECOINTE *et al.*, 1993] pela “CLCI”, com o “Cemagref” de Bordéus e a “Agence de l’Eau Artois-Picardie”. Este programa permite a gestão de arquivos taxonómicos, a gestão de inventários e o cálculo de um grande número de índices (13) assim como o cálculo automático do índice de Shannon-Wiener (H'). Foi utilizada a versão 4.1 deste programa que engloba mais de 12400 taxa, em 471 géneros, tendo sido actualizadas as listas de taxa e introduzidos alguns índices recentemente [LECOINTE *et al.*, 2005]. PRYGIEL & COSTE (2000) recomendam que para o cálculo destes índices apenas se utilizem as amostras epilíticas. As pedras são utilizadas como substrato preferencial pois apresentam algumas vantagens: existirem quase sempre ao longo dos rios; a sua amostragem ser eficaz, pois permitem definir uma área amostral; não serem selectivas e serem facilmente colonizáveis [ALMEIDA, 1998].

O índice H' foi calculado com o auxílio da versão 4.1. do programa OMNIDIA e está representado no anexo IV e nas figuras 6.7, 6.8 e 6.9 para todos os locais de amostragem e para os três substratos amostrados, nas 4 campanhas de amostragem.

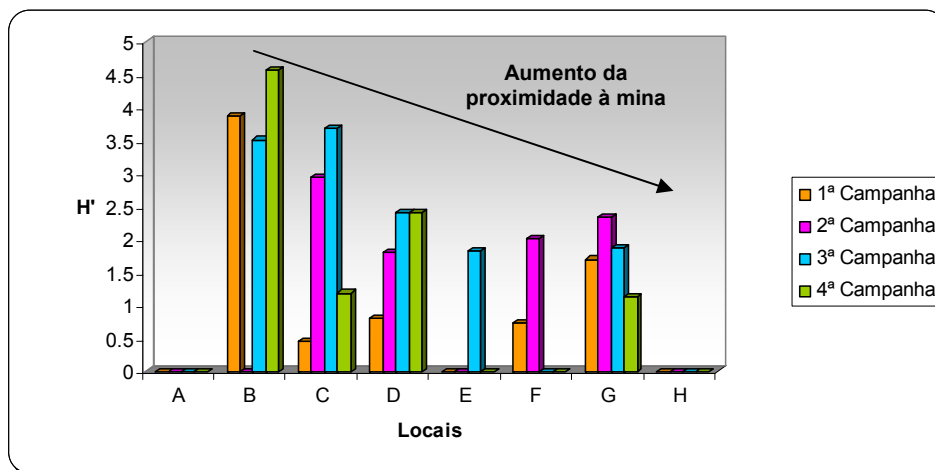


Figura 6.7 – Representação espacial do índice de Shanonn-Wiener (H') das amostras epifíticas, nas quatro campanhas de amostragem.

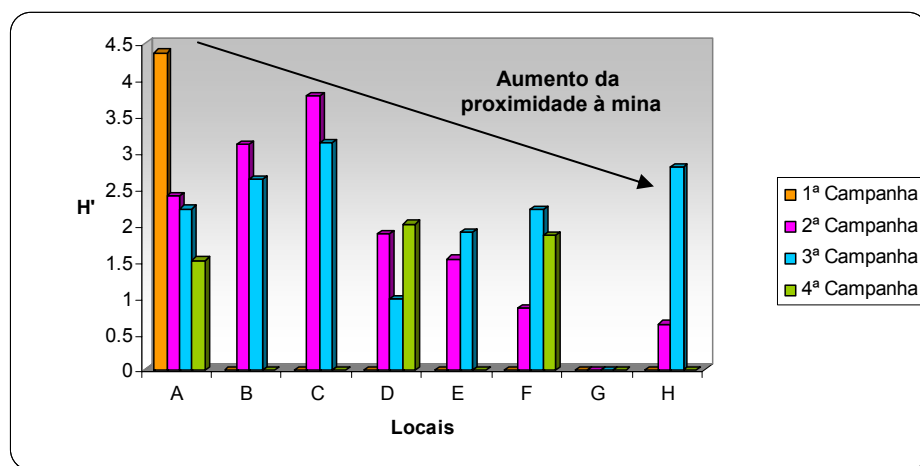


Figura 6.8 – Representação espacial do índice de Shanonn-Wiener (H') das amostras epilíticas, nas quatro campanhas de amostragem.

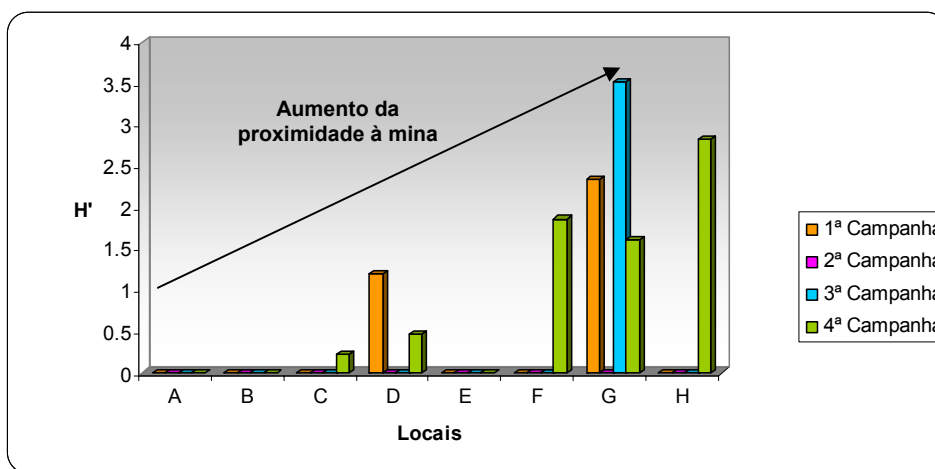


Figura 6.9 – Representação espacial do índice de Shanonn-Wiener (H') das amostras epipsâmicas, nas quatro campanhas de amostragem.

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

6.3.2.1 Comparação dos valores de H' de diferentes substratos do mesmo local, por campanha

Considerando uma diferença de uma unidade no H' , como significativa podemos concluir que:

- Na 1ª campanha não existem diferenças superiores a 1,0 entre os vários substratos de um mesmo local.
- Já na 2ª campanha, o local F apresenta uma diferença de 1,1 entre os valores de epilítion e de epifítion, não sendo, mesmo assim, uma diferença muito significativa.
- Na 3ª campanha os locais D e G apresentam diferenças de 1,5 e 1,6, respectivamente, entre os diferentes substratos.
- Na 4ª campanha a amostra epipsâmica do local D apresenta um valor muito baixo: 0,5, quando comparado com a amostra de epilítion (2,0) ou epifítion (2,4). A amostra do local C apresenta uma diferença de 1,0 entre a amostra epifítica e a epipsâmica.

6.3.2.2 Comparação do valor mais baixo de H' com o mais alto, por local, ao longo do tempo

- O H' do local A diminui ao longo das amostragens: 4,4 (1ª) para 1,5 (4ª).
- No local B, o H' varia de 2,6 (epilítica - 3ª) a 4,6 (epifítica - 4ª).
- No local C, o H' varia de 0,2 (epipsâmica - 4ª) a 3,8 (epilítica - 2ª).
- O H' do local D varia de 0,5 (epipsâmica - 4ª) a 2,4 (epifítica - 3ª).
- O local E não apresenta grande variação ao longo do tempo: 1,5 (2ª) a 1,9 (3ª).
- O local F varia entre 0,7 (epifítica - 1ª) e 2,2 (epilítica - 3ª).
- O local G varia entre 1,1 (epifítica - 4ª) e 3,5 (epipsâmica - 3ª).
- O local H varia entre 0,6 (epilítica - 2ª) e 2,8 (epipsâmica - 4ª).

6.3.2.3 Interpretação dos valores de H' :

- De um modo geral, os valores de Shannon-Wiener da 1ª campanha são os mais baixos, com excepção dos locais A (4,4) e B (3,9).
- Na 3ª campanha estamos perante os valores mais altos do índice de diversidade, com excepção do local D (epilítion) que apresenta um valor de 0,9.
- O substrato sedimento é o que apresenta quase sempre os valores mais baixos de H' .
- No local E só foram efectuadas duas amostragens de epilítion e o valor de Shannon-Wiener passa de 1,5 na 2ª campanha para 1,9, na 3ª campanha.
- No local H os valores aumentaram ao longo do tempo.
- Apesar das discrepâncias observadas, pode-se concluir que o H' não é muito diferente entre as amostras epilíticas e as epifíticas tendo sido registados valores de H'

semelhantes, assim como um padrão de variação semelhante ao longo do tempo nos locais de amostragem (diminuição do H' com a proximidade da mina).

- Nas amostras epipsâmicas verificou-se o contrário, ou seja, aumento do H' com a proximidade à mina, mas devido à escassez de amostras deste tipo de substrato, não podemos considerá-lo como conclusivo, para este estudo.

6.4 Ecologia das diatomáceas

6.4.1 Caracterização dos locais de amostragem em relação ao pH, estado trófico e nível sapróbico

A classificação das massas de água doce relativamente ao seu estado trófico, ao seu nível sapróbico e ao pH do meio é apresentada na tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Classificação das massas de água doce relativamente ao estado trófico, ao nível sapróbico e ao pH segundo VAN DAM *et al.* (1994).

Estado Trófico	Oligotrofia	Fósforo total (µg/l) <5	Azoto total (µg/l) <200
	oligo - mesotrofia	Fósforo total (µg/l) entre 5 - 10	Azoto total (µg/l) entre 200 – 400
	mesotrofia		
	meso - eutrofia	Fósforo total (µg/l) entre 10 - 30	Azoto total (µg/l) entre 300 – 650
	eutrofia		
	hipereutrofia	Fósforo total (µg/l) > 100	Azoto total (µg/l) > 1500
	Oligo a eutrofia		
Nível sapróbico	oligassaprobria	% saturação de oxigénio > 85	CBO5* (mg/l) <2
	β-mesossaprobria	% saturação de oxigénio entre 70 - 85	CBO5 (mg/l) entre 2- 4
	α-mesossaprobria	% saturação de oxigénio entre 25 - 70	CBO5 (mg/l) entre 4 -13
	α -mesopolissaprobria	% saturação de oxigénio entre 10 - 25	CBO5 (mg/l) entre 13 - 22
	polissaprobria	% saturação de oxigénio < 10	CBO5 (mg/l) > 22
pH	acidobionte	ocorrência óptima a um pH < 5,5	
	acidofílico	ocorre principalmente em pH < 7	
	neutrófilo	ocorre principalmente com valores de pH cerca de 7	
	alcalifílico	ocorre principalmente em pH > 7	
	alcalibionte	exclusivamente em pH > 7	
	indiferente	não aparenta óptimo	

* Carência bioquímica de oxigénio passados 5 dias a 20°C.

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

O nível sapróbico combina propriedades indicadoras da presença de matéria orgânica biodegradável e das concentrações de oxigénio.

NAUMANN (1921) define as diferenças no estado trófico de lagos, como a diferença nas concentrações do azoto inorgânico e dos componentes de fósforo. O azoto, o fósforo, o carbono inorgânico e a sílica são nutrientes considerados para definir o estado trófico [VAN DAM, 1994].

As diatomáceas revelam preferências particulares em relação ao pH, sendo também este parâmetro muito importante na distribuição das mesmas, no meio aquático.

Tendo em atenção a classificação de VAN DAM (1994) e considerando o estado trófico, nível sapróbico e pH separadamente tentou caracterizar-se cada local através da predominância de taxa com preferências ecológicas claras.

6.4.1.1 pH

- O local A apresenta maior abundância de taxa neutrófilos (i.e. *Achnantheidium minutissimum* e *Nitzschia palea*) e alcalifílicos (i.e. *Navicula veneta* e *Amphora pediculus*).
- O local B apresenta maioritariamente taxa alcalifílicos (i.e. *Navicula gregaria*, *Achnanthes lanceolata*, *Navicula veneta*)
- O local C apresenta espécies igual proporção de taxa acidofílicos (i.e. *Brachysira vitrea* e *Eunotia exigua*) e alcalifílicos (i.e. *Nitzschia capitellata* e *Nitzschia veneta*).
- O local D apresenta predomínio de taxa neutrófilos (i.e. *Nitzschia hantzschiana* e *Achnantheidium minutissimum*)
- Os locais E, F e G apresentam, principalmente, taxa acidofílicos (i.e. *Pinnularia acoricola*, *Pinnularia subcapitata*, *Eunotia exigua*) e neutrófilos (i.e. *Nitzschia hantzschiana* e *Nitzschia palea*).
- O local H apresenta taxa acidofílicos (i.e. *Pinnularia acoricola* e *Eunotia exigua*).

6.4.1.2 Estado trófico

- O local A varia de eutrófico a hipereutrófico uma vez que apresenta concentrações elevadas de azoto e fósforo total, dominando taxa com preferências por elevadas concentrações em nutrientes.
- O local B é sempre eutrófico.
- Os locais C e G variam de oligo – mesotrófico a hipereutrófico: os taxa preferem toda a gama de concentrações em azoto total e fósforo total.
- O local D varia de mesotrófico a hipereutrófico: as diatomáceas preferem quase toda a gama de concentrações em azoto total e fósforo total.

- O local E é oligo-mesotrófico: tem quantidades relativamente baixas de azoto total e fósforo total.
- Os locais F e H são sempre meso – eutróficos. São locais com proporções médias de fósforo total e azoto total.

6.4.1.3 Nível sapróbico

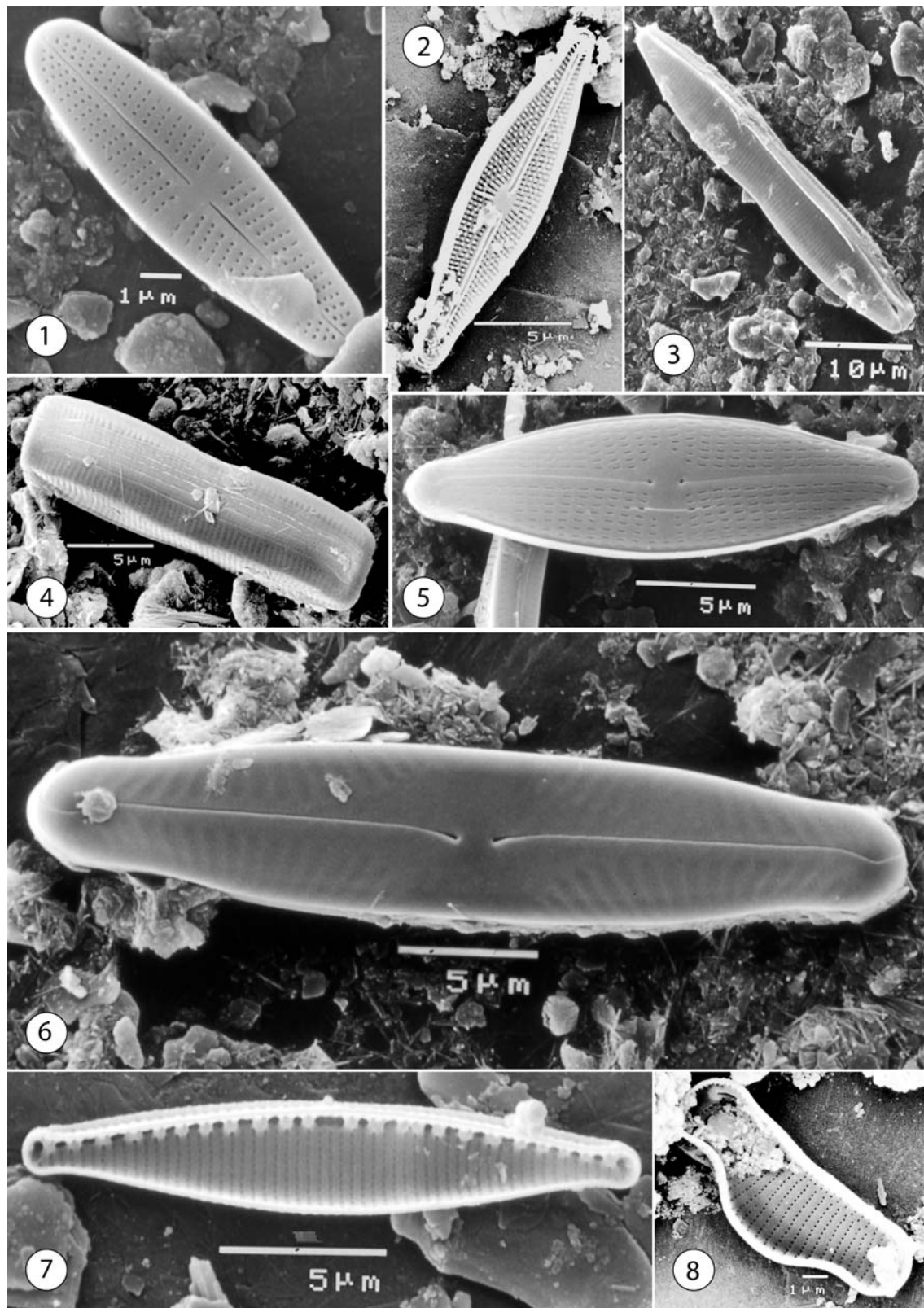
- O local B é α -mesossapróbico, com percentagem de saturação em oxigénio, entre 25 a 70.
- O local C varia de oligassapróbico a α -mesossapróbico: todas as concentrações de oxigénio são possíveis, excepto <25%.
- Os locais D e o G variam de oligossapróbico a polissapróbico: com níveis de oxigénio muito variáveis.
- Os locais A, E, F e H são β -mesossapróbicos, ou seja, são massas de água com % de saturação em oxigénio entre 70 a 85.

6.4.1.4 Interpretação geral

- Os locais F e H apresentam resultados semelhantes entre si, em relação aos três parâmetros analisadas.
- O pH e as preferências das diatomáceas por meios mais ou menos ácidos foi o parâmetro que permitiu definir e distinguir mais claramente os locais de amostragem, dado que é um dos mais importantes na caracterização da área mineira sob estudo e que apresenta um gradiente nítido.
- Os taxa acidofílicos predominam nos locais E, F, G e H que são os locais com maior influência da drenagem ácida. Enquanto que os taxa alcalifílicos estão presentes nos locais com características contrárias: A e B.
- Tratando-se de pequenas linhas de água de caudal muito variável em função da época de colheita e extremamente sensíveis a variações climáticas, não foi possível estabelecer uma classificação clara relativamente à contaminação por nutrientes e por matéria orgânica, em cada local de colheita.
- Apesar dos comentários anteriores foi possível concluir que nos locais A e B existem concentrações mais elevadas de nutrientes (fósforo e azoto) do que nos restantes locais.

6.4.2 Taxa dominantes e sub-dominantes

Os organismos da comunidade não têm todos a mesma importância na determinação do funcionamento e da natureza dessa comunidade [ODUM, 2001].

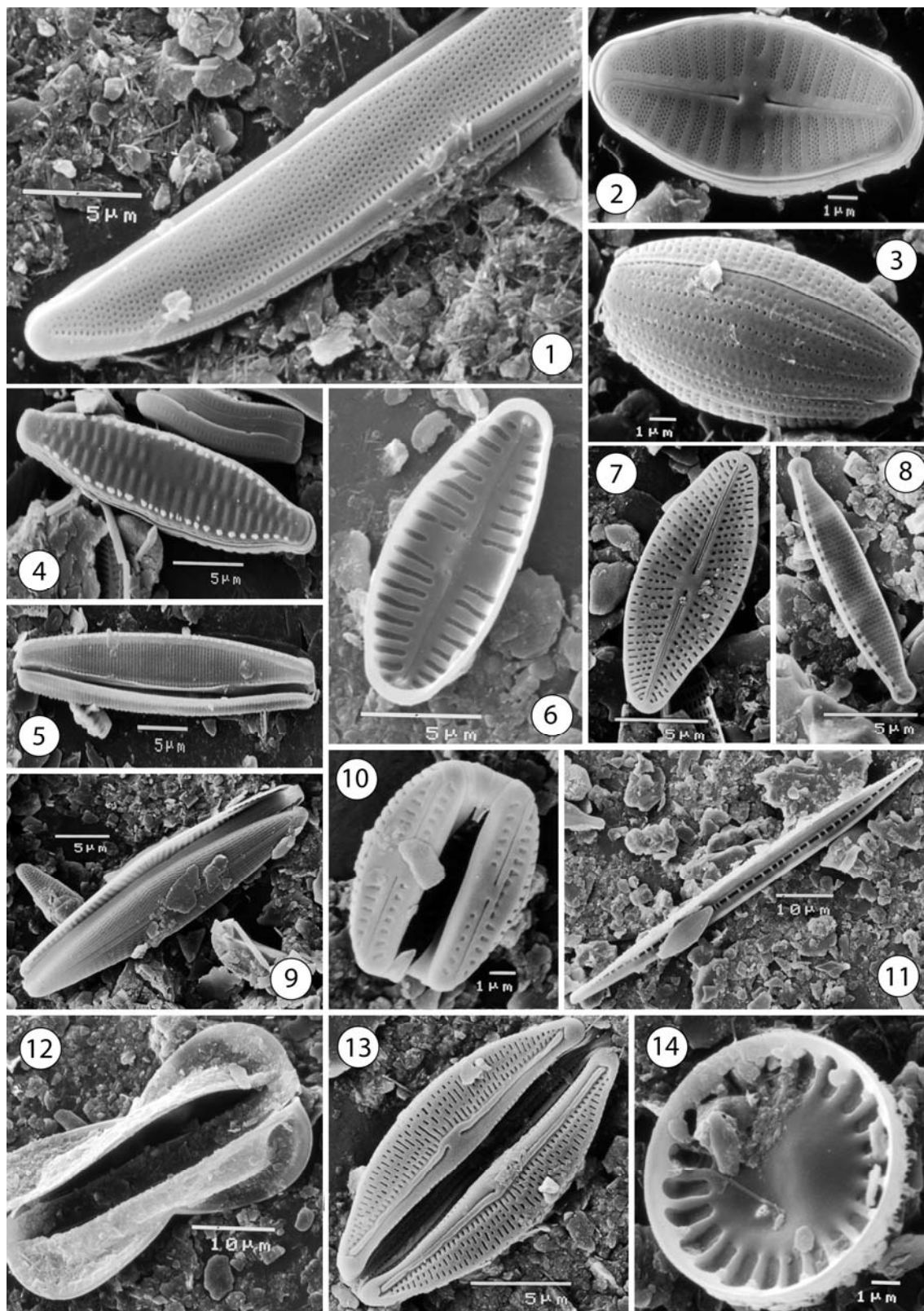


ESTAMPA 6.1

ESTAMPA 6.1

Microfotografias de taxa dominantes e sub-dominantes obtidas em microscopia electrónica de varrimento (JEOL-JSM 5400).

1. *Achnantheidium minutissimum* (Kütz.) Czarnecki em vista valvar externa (valva com rafe).
2. *Brachysira vitrea* (Grunow) Ross in Hartley em vista valvar interna.
3. *Nitzschia capitellata* Hustedt in A. Schmidt *et al.* em vista valvar externa.
4. *Nitzschia hantzschiana* Rabenhorst em vista conectiva.
5. *Navicula veneta* Kützing em vista valvar externa.
6. *Pinnularia acoricola* Hustedt em vista valvar externa.
7. *Nitzschia fonticola* Grunow in Cleve et Möller em vista valvar interna.
8. *Eunotia exigua* (Brebisson ex Kützing) Rabenhorst em vista valvar interna.



ESTAMPA 6.2

ESTAMPA 6.2

Microfotografias de taxa sub-dominantes e taxa raros obtidas em microscopia electrónica de varrimento (JEOL-JSM 5400).

1. *Nitzschia nana* Grunow in Van Heurck em vista valvar externa.
2. *Achnanthes lanceolata* (Breb.) Grunow var. *lanceolata* Grunow em vista valvar externa (valva com rafe).
3. *Amphora holsatica* Hustedt em vista conectiva externa.
4. *Fragilaria capucina* Desmazieres var. *vaucheriae* em vista valvar externa.
5. *Nitzschia paleaceae* (Grunow) Grunow in V. Heurck em vista valvar externa, evidenciando a zona de encaixe das valvas.
6. *Reimeria sinuata* (Gregory) Kociolek & Stoermer em vista valvar interna.
7. *Achnanthes delicatula* (Kützinger) Grunow em vista valvar externa.
8. *Nitzschia perminuta* (Grunow) M. Peragallo em vista valvar interna.
9. *Navicula cryptotenella* Lange-Bertalot em vista valvar externa, evidenciando a zona de encaixe das valvas..
10. *Amphora pediculus* (Kützinger) Grunow em vista valvar externa.
11. *Nitzschia dissipata* (Kützinger) Grunow em vista valvar interna.
12. *Entomoneis alata* Ehrenberg em vista valvar externa.
13. *Amphora veneta* Kützinger em vista valvar externa.
14. *Cyclotella meneghiniana* Kützinger em vista valvar interna.

As espécies dominantes são as que exercem maior influência na estrutura geral da comunidade. Na estampa 6.1 estão representados os taxa dominantes e sub-dominantes e na estampa 6.2 são apresentados mais alguns taxa sub-dominantes e taxa raros.

6.4.3 Ecologia dos Taxa dominantes

O taxon dominante nos locais menos afectados pela drenagem ácida (locais A e B) foi claramente *Achnanthes minutissimum* (Kütz.) Czarnecki. Este taxon é muito abundante numa grande variedade de habitats e condições [BEAVER, 1981 in VAN DAM, 1994]. Alguns consideram este taxon como representativo de condições perturbadas, assim como sendo um primeiro colonizador [SABATER *et al.*, 1998 in SABATER, 2000], capaz de invadir rapidamente áreas abertas criadas por mudanças nos factores físicos ou químicos [PETERSON & STEVENSON, 1992 in DENICOLA, 2000]. Surge em locais com uma variedade ampla de pH, mas não é muito comum em pH <5 [VAN DAM *et al.* 1994]. Embora não seja verdadeiramente representativo de águas muito ácidas, este taxon pode existir em locais de pH 3,0-3,5, nos estudos de YOUNG (1976) e VERB & VIS (2000). É por isso caracterizado por KAWECKA *et al.*, (sem ano) como tendo um espectro ecológico amplo de pH: 4.3 a 9.2.

Nos locais mais afectados pelas minas os taxa mais abundantes foram *Pinnularia acorica* Hustedt e *Eunotia exigua* (Brebisson ex Kütz.) Rabenhorst.

Pinnularia acorica foi descrita por Hustedt como sendo comum em cursos de água sulfúricos, em Java, com pH 2,8-3,0 e temperatura de 35°C [CARTER, 1972 in DENICOLA, 2000]. Foi também encontrada na Nova Zelândia em águas com pH <1 [CASSIE & COOPER, 1989 in DENICOLA, 2000].

NEGORO (1985) encontrou esta espécie bem difundida numa ampla variabilidade de habitats ácidos no Japão, com pH entre 2 e 4 e temperaturas entre 20,5°C a 46,8°C; WATANABE & ASAI (1995) citaram a ocorrência deste taxon, também no Japão, em pH <1,1, a partir de uma variedade de locais ácidos naturais.

O género *Eunotia* está bem representado em águas ácidas [PATRICK, 1977 in DENICOLA, 2000]. As variações morfológicas de algumas espécies de *Eunotia* são amplas [i.e. STEINMAN, 1987] o que pode tornar a taxonomia deste grupo difícil. Muitos dos taxa típicos de ambientes ácidos estão incluídos em espécies deste género, tais como: *Eunotia exigua*, *Eunotia tenella*, *Eunotia levistriata* e algumas variedades de *Eunotia septentrionalis*. Verificou-se uma alta percentagem de valvas deformadas, para algumas

destas espécies [WINSBOROUGH, unpublished data; WHITTON *et al.*, unpublished data in DENICOLA, 2000]

Eunotia exigua (Brebisson ex Kützing) Rabenhorst é classificado como acidobionte [PATRICK, 1977; VAN DAM *et al.*, 1994] e é uma das espécies referidas no Norte da América e na Europa como comum em lagos e rios influenciados pela drenagem ácida; LESSMANN *et al.* (2000) encontrou esta espécie na Alemanha, em lagos de pH 2 a 3 com influência de minas de lenhite; WHITTON & DIAZ (1981) encontraram estas espécies em cursos de água extremamente ácidos no “Yellowstone National Park”, U.S.A. *Eunotia exigua* é um α -mesosaprobionte acidobionte [VAN DAM *et al.*, 1994], apresenta grande tolerância à poluição e a um largo espectro de poluentes químicos [GUASCH *et al.*, 1998].

6.4.4 Ecologia dos Taxa sub-dominantes

Como taxa sub-dominantes, foram identificados, *Brachysira vitrea* (Grunow) Ross in Hartley, *Nitzschia hantzschiana* Rabenhorst e *Navicula veneta* Kützing, porque mesmo não sendo os mais abundantes são determinantes na estrutura das comunidades.

Brachysira vitrea (Grunow) Ross in Hartley (BVIT) é uma espécie comum [HOFMANN, 1994; ROTT *et al.*, 1997 in TEIXEIRA, 2007], sendo classificada por VAN DAM *et al.* (1994) em relação ao nível sapróbico, como preferindo meios oligossapróbicos, e em relação ao estado trófico, como preferindo meios oligo a mesotróficos. Em relação ao pH, é considerado um taxon acidofílico [MONTEITH & EVANS, 2005; VAN DAM *et al.*, 1994] e apto a suportar oscilações de pH em águas com impacto de drenagem ácida [VERB & VIS, 2000], o que justifica a sua dominância, neste estudo, em alguns locais influenciados pelas drenagens ácidas. Os dados obtidos na bibliografia são contraditórios em relação ao pH ótimo deste taxon. Para DIXIT *et al.* (1991) e para CHARLES *et al.* (1989) este taxon é designado como neutrófilo.

Nitzschia hantzschiana Rabenhorst (NHAN) apesar de ser considerada muito rara [HOFMANN, 1994], foi identificada algumas vezes como dominante, em locais após a influência de minas. Isto indica que pode sobreviver em locais ácidos. Segundo VAN DAM *et al.* (1994) esta espécie é encontrada em zonas mesotróficas e oligossapróbicas. Este autor também caracterizou esta espécie como neutrófila.

Navicula veneta Kützing, segundo VAN DAM, é considerada como alcalifílica. Em relação ao estado trófico é considerada como eutrófica e quanto ao nível sapróbico é α -mesossapróbica a polissapróbica. Neste estudo apresenta-se muito abundante nos locais mais afastados das minas que são também os que apresentam um conteúdo mais

elevado em nutrientes (locais eutróficos a hipereutróficos) pois estão mais próximos de terrenos agrícolas, o que está de acordo com a classificação de VAN DAM (1994).

6.4.5 Valores óptimos (u_k) e tolerâncias (t_k) em relação ao pH, para os taxa dominantes e sub-dominantes e sua comparação com as referências bibliográficas

De entre as variáveis ambientais que afectam as diatomáceas de água doce, o pH é uma das que exerce uma maior influência. Com base na abundância relativa, muitos dos taxa apresentam uma preferência por uma gama muito estreita de pH [HUSTEDT, 1937-1939; BATTARBEE *et al.*, 1986 in DENICOLA, 2000; VAN DAM *et al.* 1994]. A acidificação experimental de um ambiente baixa a riqueza específica das diatomáceas [PLANAS, 1996 in DENICOLA, 2000], contudo a flora de diatomáceas pode apresentar uma grande riqueza específica em habitats de pH 4,5-5,0.

Existe um baixo número de espécies capazes de sobreviver a pH <3,5, o que sugere a existência de um limiar entre o pH 4,5 e 3,5, no qual muitas espécies são eliminadas [DENICOLA, 2000].

Os taxa podem apresentar preferências distintas em relação aos valores de pH. Num local, com um dado valor de pH, as espécies que apresentam um valor óptimo próximo desse valor de pH são mais abundantes. O valor óptimo (u_k) e a amplitude ecológica ou tolerância (t_k) de uma espécie também designada como valor indicador, em relação ao pH, podem ser estimados através de diversos métodos [ALMEIDA, 1998; TER BRAAK, 1996; MARCHETTO, 1994]. O método seleccionado foi o da média ponderada, tendo-se usado as seguintes fórmulas:

$$u_k = \frac{\sum_{i=1}^n y_{ik} x_i}{\sum_{i=1}^n y_{ik}} \quad t_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n y_{ik} (x_i - u_k)^2}{\sum_{i=1}^n y_{ik}}}$$

y_k - abundância do taxon k na amostra i; x_i valor do parâmetro físico-químico na amostra i.

Na tabela 6.6 são apresentados os valores de u_k e t_k , para o pH, dos taxa dominantes e sub-dominantes.

Tabela 6.6 – Valores óptimos (u_k) e tolerâncias (t_k) para os taxa dominantes e sub-dominantes.

Taxa	u_k	t_k
ADMI	5,96	1,32
BVIT	6,00	1,47
EEXI	3,18	0,84
NHAN	4,29	1,39
NVEN	5,67	1,87
PACO	3,18	1,47

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, todas as espécies analisadas apresentam um pH ótimo entre 3,18 e 6,00, ou seja, são taxa acidofílicos ou acidobiontes.

De acordo com a bibliografia, ADMI (*Achnanthes minutissimum*) surge em locais com uma variedade ampla de pH, não sendo muito comum em locais de pH <5 [VAN DAM *et al.* 1994], sendo considerado um taxon neutrófilo (pH \approx 7). Neste estudo o pH ótimo foi de 5,9 e este taxon dominou nos locais A e B, os de pH mais elevado.

Para BVIT (*Brachysira vitrea*), o pH ótimo calculado foi de 6,00 o que indica uma preferência por locais ácidos mas próximos da neutralidade, uma vez que dominou nos locais C e D (os de impacto intermédio em relação à DAM), com pH entre 3,4 e 6,9, o que está de acordo com a bibliografia que o designa como acidofílico a neutrófilo.

EEXI (*Eunotia exigua*) e PACO (*Pinnularia acoricola*) têm o mesmo valor ótimo de pH de 3,18. Este valor está de acordo com a bibliografia que os classifica como taxa acidobiontes (pH ótimo <5,5). Estes taxa dominam nos locais de pH mais baixo e com elevadas concentrações de elementos vestigiais (F, G e H), o que é confirmado em vários estudos já efectuados: baixa riqueza de espécies e predomínio de espécies acidobiontes e acidofílicas [WINTERBOURN *et al.* 1992; KWANDRANS, 1993; KEITHAN *et al.*, 1998; LEDGER & HILDREW, 1998; HIRST *et al.*, 2004 in PASSY, 2006].

Para NHAN (*Nitzschia hantzschiana*), o pH ótimo calculado, no presente estudo, foi de 4,29. Este valor de pH ótimo, apenas nos dá a indicação de que este taxon também consegue sobreviver em ambientes ácidos (locais D, G, E e F), mas de acordo com a bibliografia ele é considerado como neutrófilo.

Neste estudo, NVEN (*Navicula veneta*) é considerado como um taxon acidofílico, o que contradiz a bibliografia que o indica como alcalifílico. No entanto, este taxon está presente, com maior abundância, nos locais (A e B) de pH mais elevado (6,8 a 7,2).

6.5 Relação entre os taxa dominantes e os elementos vestigiais

É importante verificar se existe algum tipo de padrão de distribuição entre os taxa dominantes e os elementos vestigiais. Deste modo, foram efectuados diagramas que mostram a relação entre os taxa dominantes e os elementos vestigiais com concentrações mais elevadas: *Pinnularia acoricola* e *Eunotia exigua* com os elementos Cu, Fe, Mn, SO_4^{2-} e Zn (Figuras 6.10 e 6.11); *Achnanthes minutissima* é também muito abundante mas nos locais com características contrárias: menor quantidade de elementos vestigiais (Figura 6.12). Como o pH é um dos principais responsáveis pela distribuição das diatomáceas, é impossível dissociar o mesmo da análise, tendo sido por isso usado como termo comparativo.

Pela análise da figura 6.10 e considerando o grupo de amostras com abundâncias relativas de PACO (*Pinnularia acoricola*) superiores a 20% (C3, F1, F2, F3, F4, G2, G3, G4, H2, H3, H4) verifica-se a existência de um comportamento semelhante entre elas em relação ao Cu, Fe, Mn, SO_4^{2-} e Zn.

Observa-se, geralmente, um aumento da abundância relativa de PACO com o aumento da concentração dos elementos vestigiais aqui explorados. A amostra H4 é a que apresenta sempre as concentrações mais elevadas de todos os elementos em estudo. Este comportamento anómalo evidencia-se mais acentuadamente para o Mn e o SO_4^{2-} , dado que a concentração destes elementos é extremamente alta: 230000 ppb e 40000000, respectivamente. A amostra G4 é a que apresenta as concentrações mais baixas de todos os elementos, excepto para o Fe, onde a amostra C3 é a que possui a concentração mais baixa.

Se em simultâneo com a análise destes elementos for feita a comparação com a distribuição de PACO *versus* pH, podemos verificar que PACO está presente em maior abundância, nas amostras que têm pH mais baixo (H2, H3 e H4) que são as que apresentam concentrações de metais e sulfatos mais altas. Este facto é comprovado na bibliografia [DENICOLA, 2000].

Na figura 6.11, verificou-se que EEXI (*Eunotia exigua*) surge acima dos 5% de abundância nos locais C e F, nas diferentes campanhas de amostragem, com excepção da 1ª campanha em que não é muito abundante (abaixo 5%).

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

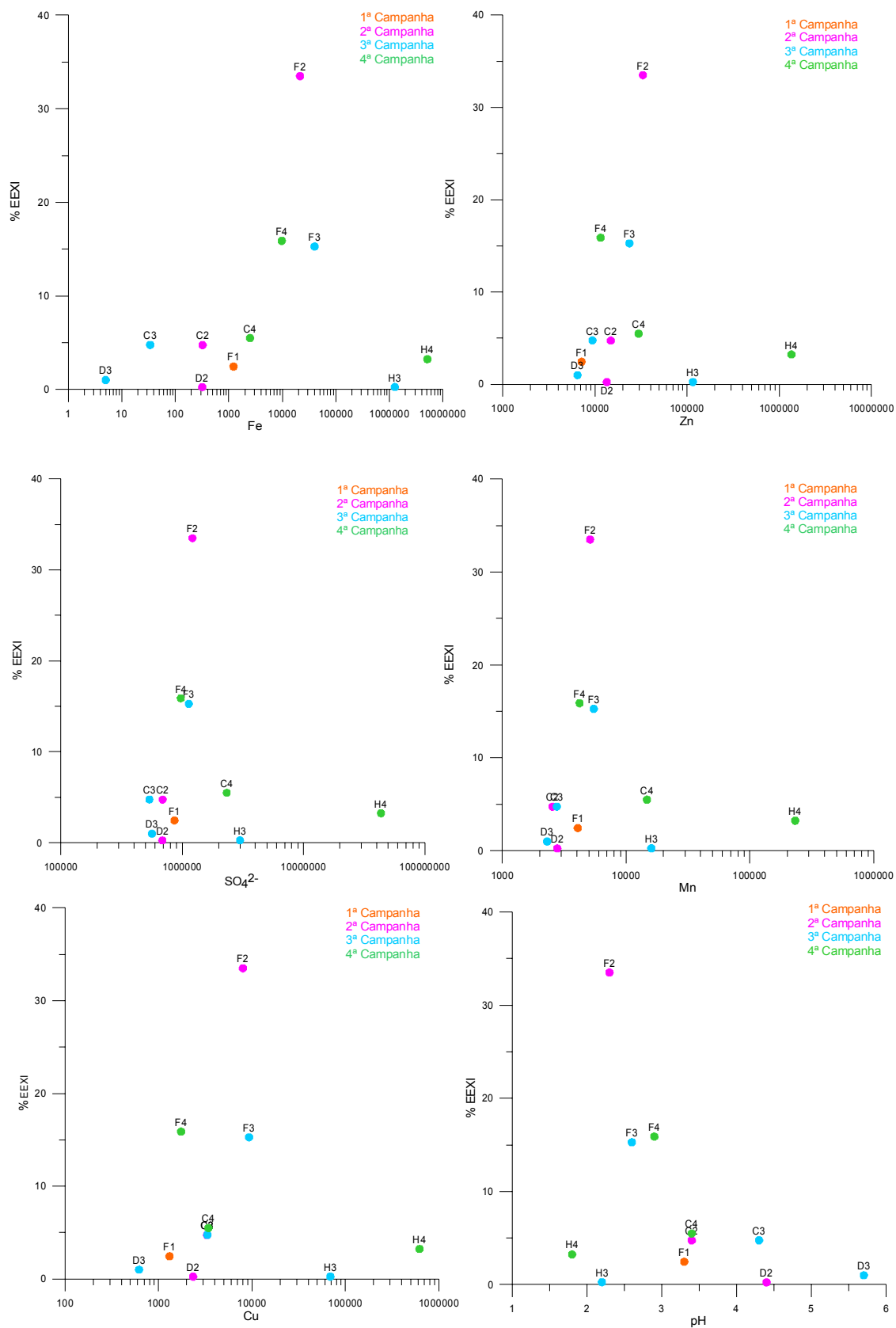


Figura 6.11 – Variação das concentrações de Fe, Zn, SO_4^{2-} , Mn, Cu e pH com a abundância (em %) de *Eunotia exigua* (EEI), nas amostras seleccionadas.

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

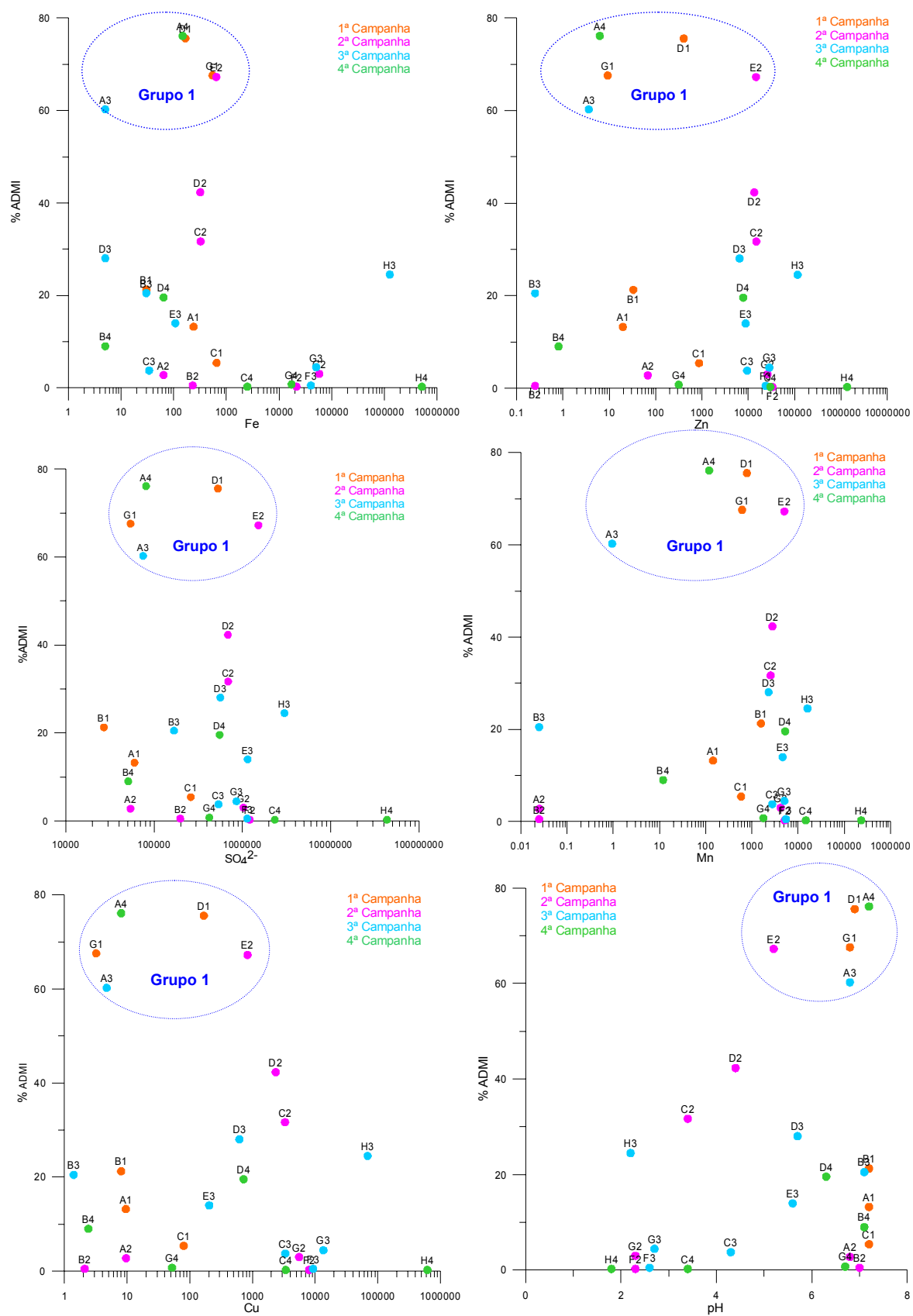


Figura 6.12 – Variação das concentrações de Fe, Zn, SO_4^{2-} , Mn Cu e pH com a abundância (em %) de *Achnanthes minutissimum* (ADMI), nas amostras seleccionadas

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

Este taxon abunda em concentrações altas de Mn (2500 a 15000 ppb), SO_4^{2-} (530000 a 2334000 ppb) e Zn (9400 a 34000 ppb) e mais baixas de Cu (1700 a 9300 ppb) e Fe (34 a 40000ppb), pertencendo, quase sempre, o valor mais baixo à amostra C3 (excepto para o Cu em que a amostra com valor mais baixo é F4) e o mais alto a C4 (excepção para o Cu e Fe, cujo valor mais baixo pertence à amostra F3).

As amostras que apresentam pH mais baixo [F2 (2,3), F3 (2,6) e F4 (3,0) e C4 (3,4)] e valores mais altos de metais e sulfatos são as que possuem maior abundância neste taxon, como é comprovado na bibliografia [WARNER, 1971; DENICOLA, 2000; PASSY, 2006].

Pela análise da figura 6.12, verifica-se que ADMI (*Achnantheidium minutissimum*) está presente num maior número de amostras do que os taxa analisados anteriormente. Existem dois grupos distintos: um grupo constituído pelas amostras: A3, A4, D1, E2, G1 (grupo 1) com abundância em ADMI superior a 55% e as restantes amostras que formam outro grupo, com abundâncias situadas entre os 0,25% e os 45%. Os locais mais influenciados pelos metais (F, G e H) apresentam valores de abundância em ADMI inferiores a 10%.

O ADMI, nas amostras do grupo 1, (elevadas abundâncias relativas) prefere concentrações baixas de Cu (3 a 830 ppb), Fe (5 a 642 ppb) e Zn (4 a 15000 ppb) e mais altas de Mn (1 a 5000 ppb) e SO_4^{2-} (54000 a 1521000 ppb), sendo sempre o valor mais baixo, em metais pesados, o da amostra A3 (pH mais alto: 7,2) e o mais alto da amostra E2 (pH mais baixo: 5,2). As restantes amostras apresentam concentrações mais elevadas nestes elementos. As amostras do grupo 1 apresentam uma amplitude de concentrações inferior à observada para as outras amostras, para todos os elementos em estudo.

Quando se efectuou a análise do gráfico ADMI versus pH, concluiu-se que as amostras do grupo 1 preferem valores mais altos de pH quando comparadas com as restantes amostras, embora não tenha existido uma diferença tão acentuada como nos taxa anteriores, uma vez que *Achnantheidium minutissimum* é um taxon cosmopolita que está presente em águas de pH cerca de 7,0 – neutrófilo – podendo também existir em águas de pH mais baixo e contaminadas por metais [IVORRA, 1999; CATTANEO, 2004].

Segundo YOSHIKI *et al.* (2004), a abundância relativa de *Achnantheidium minutissimum* apresentou uma tendência de aumento quando as concentrações de metais pesados (Cu, Zn e Pb) aumentavam. Estes resultados demonstram que *Achnantheidium minutissimum* apresenta uma elevada tolerância aos metais: Cu, Zn, Cd e Pb e pode ser usado como bioindicador de poluição por metais pesados.

6.6 Índices diatomológicos

Outro aspecto importante é a tolerância ecológica e a distribuição das diatomáceas. A extensão ecológica de alguns taxa foi deduzida com base nas correlações entre a ocorrência (com alguma avaliação da abundância) e os resultados das análises físicas e químicas das águas. Baseados nestas correlações foram desenvolvidos índices que permitem avaliar a qualidade biológica da água através de um valor numérico, que de acordo com uma escala preestabelecida, se enquadra numa classe de qualidade.

A maioria dos índices bióticos resulta de tentativas em descrever a qualidade das águas, em algum tipo de escala, tendo acesso aos organismos presentes. Foi criada uma grande variedade de índices diatomológicos: de KOLKWITZ & MARSSON (1908), de LECLERCQ & MAQUET (1987) de WATANABE *et al.*, (1988), de LECLERCQ (1988), de DESCY (1979), de WATANABE *et al.* (1988) etc., mas a maioria baseia-se num número limitado de variáveis, como por exemplo o oxigénio dissolvido, o CBO, a amónia, os nitritos e os fosfatos.

Com excepção dos índices de diversidade que actualmente não são muito usados, os outros, geralmente têm como base a fórmula apresentada por ZELINKA & MARVAN (1961) para determinação do estado sapróbico dos sistemas aquáticos [COX, 1991 in WHITTON, 1991].

O interesse pelas diatomáceas, por parte das instituições de administração da qualidade de águas, data dos anos 70 do passado século, quando a primeira lista de diatomáceas foi elaborada para avaliação da qualidade das águas em ambientes fluviais e de água canalizada [COSTE & LEYNAUD, 1974]. As primeiras versões do *Índice de Polluosensitivité* [*Index of Pollution Sensitivity* – IPS, proposto por CEMAGREF (1982) seguiram o trabalho levado a cabo no *Rhône-Méditerranée-Corse*. O IPS é o índice que incorpora o maior número de taxa na sua base de dados, pois está em constante actualização através da inclusão de informação autoecológica, à medida que esta vai surgindo e é normalmente considerado como o índice de referência [ALMEIDA & GIL, 1998].

DESCY e COSTE propuseram o índice CEE [(CEC) Commission for Economical Community Index] que incluía 233 taxa na sua base de dados e foi aplicado a 30 estações da Bacia de *Rhône-Méditerranée-Corse*, em 1991 [DESCY & COSTE, 1991].

O índice IBD (Biological Diatom Index) proposto por [PRYGIEL & COSTE, 2000] é o mais recente e foi criado com o objectivo de ser usado de forma rotineira por técnicos não especialistas em taxonomia pelo que inclui apenas 209 taxa na sua base de dados.

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

Em Portugal, o uso das diatomáceas como indicadores biológicos na classificação de águas começou mais tarde [RINO & GIL, 1987; CALDAS, 1988; SILVA, 1990; ALMEIDA & GIL, 1998].

Neste estudo, vão ser utilizados os índices CEE, IBD e IPS, dado serem os mais utilizados em Portugal [RIMET *et al.*, 2005; TAYLOR *et al.*, 2005].

Os índices diferem nas espécies de diatomáceas utilizadas no cálculo e no número de taxa incluídos nesse cálculo [TAYLOR *et al.*, 2005], bem como nos valores de sensibilidade à poluição e valores indicadores. Os valores obtidos variam consoante o índice calculado, sendo transformados, pelo programa OMNIDIA, de modo a variarem de 1 a 20, segundo a fórmula apresentada na tabela 6.7.

Tabela 6.7 – Índices diatomológicos (IPS, CEE e IBD), valores indiciais e a transformação necessária para a uniformização da escala de variação dos índices (1-20).

Índice	Referência	Valores indiciais (qualidade da água)	Transformação
IPS	(CEMAGREF, 1982)	1 (pior) - 5 (melhor)	$Y = 4,75V - 3,75$
CEE	(DESCY & COSTE, 1991)	0 (pior) - 10 (melhor)	$Y = 1,9 + 1$
IBD	(PRYGIEL & COSTE, 2000)	1 (pior) - 7 (melhor)	$Y = 4,75V - 8,5$

Todos os índices listados anteriormente, excepto o CEE, são calculados com a fórmula de ZELINKA & MARVAN (1961):

$$ID = \frac{\sum_{j=1}^n A_i I_i V_i}{\sum_{j=1}^n A_i V_i}$$

A_i – abundância relativa da espécie i ; I_i – “índice de sensibilidade” da espécie i (varia de 1 a 5);
 V_i – “valor indicador” da espécie i (varia de 1 a 3).

O índice CEE é baseado na utilização de uma tabela de dupla entrada. Esta tabela foi elaborada com base em estudos efectuados utilizando a Análise em Componentes Principais, tendo sido extraída do cruzamento entre dados físico-químicos e biológicos. A tabela é composta, na horizontal, por oito grupos de taxa classificados por ordem de sensibilidade que decrescem do grupo 1 ao 8. Verticalmente existem quatro sub-grupos de taxa com distribuição geográfica mais restrita e classificados em função dos grandes biótopos definidos pela alcalinidade e mineralização. O primeiro sub-grupo compreende

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

numerosas taxa que preferem as zonas superiores de cursos de águas ácidas ou alcalinas. O segundo sub-grupo engloba taxa das zonas médias dos cursos de águas alcalinas, o terceiro contém taxa referentes à parte inferior das zonas médias e o último compreende taxa das zonas de estuários ou de meios fortemente mineralizados. O valor indicial (v) é obtido por intersecção dos valores dos grupos e sub-grupos medianos (os que contêm 50% ou mais da abundância das taxa importantes para o cálculo) [ALMEIDA, 1998].

Os índices são calculados, normalmente, recorrendo às amostras epilíticas, embora, neste estudo, o cálculo dos índices considerando outros substratos não parece muito desadequado, uma vez que no início deste capítulo, a ACP revelou que as comunidades de diatomáceas não são muito diferentes em relação ao tipo de amostragem – raspagem, seringa, e espremedura (Figura 6.3).

Os índices da qualidade da água devem ser interpretados com base nos valores tabelados na tabela 6.8 [PRYGIEL & COSTE, 2000].

Tabela 6.8 Classes de qualidade da água em função do valor numérico apresentado pelos índices diatomológicos CEE, IBD e IPS, numa escala de 0 a 20.

Qualidade da água	CEE	IBD	IPS
Má	CEE<4,0	IBD<5,0	IPS<5,75
Medíocre	8,0>CEE≥4,0	9,0>IBD≥5,0	10,5>IPS ≥5,75
Razoável	12,0>CEE≥8,0	13,0>IBD≥9,0	12,88>IPS ≥10,5
Boa	18,0>CEE≥12,0	17,0>IBD≥13,0	17,63>IPS ≥12,88
Excelente	CEE≥18,0	IBD≥17,0	IPS ≥ 17,63

Tabela 6.9 – Valores dos índices CEE, IBD e IPS das amostras da 1ª campanha.

Amostra/Índice 1ª Campanha	CEE	IBD	IPS
AR1	12,4	11,1	10,7
BE1	13,0	11,4	10,4
CE1	19,4	16,7	19,8
DS1	19,2	17,7	18,7
DE1	-	17,7	20,0
FE1	-	19,5	19,5
GS1	13,5	14,1	11,1
GE1	15,8	16,0	13,1

Nas tabelas 6.9, 6.10, 6.11, 6.12 estão representados os valores dos índices CEE, IBD e IPS calculados neste estudo para as amostras de diatomáceas epilíticas, epifíticas e epipsâmicas dos locais de amostragem, nas quatro campanhas de amostragem.

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

Tabela 6.10 – Valores dos índices CEE, IBD e IPS das amostras da 2ª campanha.

Amostra/Índice 2ª Campanha	CEE	IBD	IPS
AR2	2,9	5,9	2,4
BR2	4,4	6,1	3,3
CR2	10,5	15,0	13,8
CE2	17,2	17,4	18,0
DR2	18,7	18,5	17,9
DE2	19,2	20,0	19,3
ER2	18,3	19,1	19,6
FR2	-	19,5	19,4
FE2	8,0	19,1	17,1
GE2	10,7	17,2	16,2
HR2	-	14,0	19,3

Tabela 6.11 – Valores dos índices CEE, IBD e IPS das amostras da 3ª campanha.

Amostra/Índice 3ª Campanha	CEE	IBD	IPS
AR3	15,3	15,8	15,2
BR3	11,3	11,9	14,0
BE3	11,1	11,8	11,3
CR3	9,7	17,2	14,2
CE3	10,9	15,4	15,4
DR3	19,8	19,1	20,0
DE3	18,3	20,0	18,2
ER3	16,0	20,0	18,1
EE3	11,6	20,0	18,1
FR3	11,1	20,0	17,9
GS3	6,5	7,8	10,7
GE3	11,8	16,4	18,0
HR3	14,5	16,3	16,1

Os taxa dominantes ou sub-dominantes *Pinnularia acoricola* (PACO), *Brachysira vitrea* (BVIT), *Nitzschia nana* (NNAN) e *Nitzschia hantzschiana* (NHAN), não são considerados no cálculo do IBD. PRYGIEL (2003) propõe cautela quando as espécies dominantes não são incluídas no cálculo dos índices, correndo-se o risco de interpretações incorrectas.

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

Tabela 6.12 – Valores dos índices CEE, IBD e IPS das amostras da 4ª campanha.

Amostra/índice 4ª Campanha	CEE	IBD	IPS
AR4	15,3	15,9	17,2
BE4	7,7	9,4	6,9
CS4	1,6	3,1	1,2
CE4	6,5	5,1	3,2
DR4	9,9	9,7	4,8
DS4	5,2	6,9	1,4
DE4	9,4	11,0	7,2
FR4	6,7	11,7	9,4
FS4	6,7	12,1	8,2
GS4	8,6	13,2	15,0
GE4	4,8	7,2	4,3
HS4	4,6	9,0	13,1

De um modo geral, da análise das tabelas 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, o que se pode concluir, é que a 1ª campanha apresenta os melhores valores de qualidade de água: moderada a excelente. Em oposição à 4ª campanha que apresenta valores de qualidade entre má a boa (só uma amostra tem água excelente). Estes valores estão de acordo com os resultados evidenciados no capítulo 5 que mostram que a 1ª campanha é a que possui concentrações mais baixas de metais.

Segundo SABATER (2000), o índice IPS apresenta uma correlação negativa com os metais pesados As, Cd, Pb e Zn, indicando que valores elevados desses metais correspondem a uma diminuição da qualidade da água.

A 4ª campanha é também a que apresenta maiores diferenças, no valor dos índices, a nível de diferentes substratos de um mesmo local, sendo as amostras epipsâmicas as que apresentam valores mais baixos, o que está de acordo com os resultados do índice de Shannon-Wiener, em que este substrato é o que apresenta valores mais baixos de diversidade.

O índice CEE é o que apresenta valores mais baixos de entre os três índices, em relação à mesma amostra. O IBD e o IPS são mais semelhantes entre si.

Apesar da observação de SABATER (2000), a utilização de índices diatomológicos para determinação da qualidade biológica da água em zonas onde os factores ambientais predominantes são os metais pesados deve ser cautelosa. As diatomáceas respondem bem a alterações no nível sapróbico e nível trófico da água, assim como a variações no

Capítulo 6 – Efeito da DAM nas comunidades de diatomáceas

pH (na 1ª e 2ª campanhas são os locais A e B – não influenciados pelas minas – os que apresentam a pior qualidade da água) mas não conseguem diferenciar águas com diferentes níveis de metais (nem sempre a pior qualidade da água dada pelos índices corresponde aos locais onde se registaram as concentrações mais elevadas de metais).

Ambientes que apresentem elevados níveis de toxicidade não podem ser monitorizados, do ponto de vista biológico, unicamente com índices diatomológicos mas devem incluir-se outros parâmetros, tais como, alteração da estrutura das comunidades (por exemplo: índices de diversidade). Outros parâmetros, não considerados neste estudo, podem também ser considerados para avaliação dos níveis de toxicidade das águas, como é caso de estudos morfométricos, fisiológicos, metabólicos, entre outros.

Com o objectivo de caracterizar a área mineira de Aljustrel, efectuaram-se amostragens sazonais, uma vez que as características físico-químicas das águas e dos sedimentos variam no espaço e no tempo. As comunidades de diatomáceas, por serem organismos vivos, respondem também às alterações ambientais. Para o efeito, foram seleccionados oito locais de amostragem, ao longo das ribeiras do Roxo, Água Forte e Água Azeda. A recolha de sedimentos não foi efectuada na 2ª campanha (Dezembro de 2005).

A aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP) ao conjunto de dados relativos aos sedimentos de corrente, da zona em estudo, permitiu identificar as associações existentes entre as diferentes variáveis analisadas. As associações: Cu-Zn-Cd, As-Fe e S-Pb-Sb, reflectem claramente a assinatura dos sulfuretos maciços [dominância de pirite (FeS_2), calcopirite (CuFeS_2), esfarelite (ZnS), galena (PbS), tetraedrite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) e tenantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) e de outros menos abundantes tais como bournonite (CuPbSbS_3), estanite ($\text{Cu}_2\text{PbSbS}_4$), marcassite (FeS_2)]. As amostras representativas da ribeira da Água Forte (locais G e H) são as que melhor explicam estas associações, uma vez que esta ribeira é fortemente influenciada pela presença de material transportado das escombreyras (dispersão mecânica) associada aos períodos de maior precipitação e pela escorrência de drenagem ácida de mina proveniente dos depósitos de escombreyras (dispersão química).

Para se avaliar o grau de toxicidade dos sedimentos de corrente, resultante da presença da mistura de vários elementos químicos, utilizaram-se, como termo de comparação, os valores guia propostos pelo Contaminated Sediment Standing Team (2003). Os locais F, G e H são os que apresentam teores mais elevados em As, Cu, Fe, Pb, Sb e Zn e consequentemente aqueles que apresentam um grau de toxicidade (AIT) mais elevado.

Nas águas, a associação das variáveis As-Cd-Cu-Fe-Mn-Pb- SO_4^{2-} -Zn-Conductividade é típica de águas ácidas de mina resultante da oxidação de sulfuretos e que se caracterizam por apresentar elevadas concentrações de elementos vestigiais e valores de pH baixo (elevada acidez). Os locais F, G e H são caracterizados por esta associação.

A projecção dos dados no diagrama de Ficklin permitiu verificar que os locais referidos anteriormente (locais F, G e H) apresentam águas com acidez alta e conteúdo alto em metal. Por outro lado, a projecção dos dados no diagrama de Piper permite constatar que as águas que entram em contacto com o material das escombreyras ou que provêm de águas superficiais contaminadas, apresentam uma fácies do tipo sulfatada

(locais E e F), apesar de poderem originalmente apresentarem uma fácies do tipo cloretada (locais C, D e G) ou fácies magnésica (local H). As águas de zonas não contaminadas, apresentam fácies do tipo cloretada ou bicarbonatada, variando de fácies em função da precipitação, podendo incluir a sulfatada (locais A e B). Em geral, a maior parte das amostras apresentam fácies sulfatadas, que se podem relacionar com águas que contactaram com pirites. Entre elas há um grupo de água com características sódicas que representam a fácies dominante das águas antigas, enquanto que outro grupo apresenta características magnesianas que poderá representar a incorporação do Mg por dissolução fissural de vénulas/filonetes/filões de dolomite.

A análise das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas em amostras de água permitiu identificar 3 grupos de amostras. O grupo 1 composto pelo local A, relativo às amostras colhidas na Barragem das Águas Industriais, apresenta razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ consistentemente inferiores às das águas das chuvas. O empobrecimento marcado em ^{87}Sr nestas águas sugere uma interacção significativa com rochas pouco radiogénicas. O grupo 2, representado pelas amostras de Porto de Beja (local H), mostra, nas duas campanhas efectuadas, uma flutuação acentuada dos valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, dificilmente explicável por causas naturais (interacção com o substrato rochoso, variações sazonais, tempo de residência), pelo que é provável que a razão anómala $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ detectada na amostra H da 3ª campanha resulte de contaminação. A ribeira de Porto de Beja está localizada a jusante de uma ETAR agrícola, onde poderão ter sido lançados fertilizantes contendo dolomite e materiais ricos em potássio, azoto e fosfato. O grupo 3 (locais B, C, D, E, F e G) apresenta razões isotópicas semelhantes às das águas da chuva.

A análise conjunta dos resultados dos sedimentos de corrente e das águas, permite constatar que não existe uma variação sazonal bem definida. Esta circunstância deve-se ao facto da amostragem ter sido realizada em anos climatologicamente atípicos (baixa pluviosidade e temperaturas elevadas). A variação espacial é determinante na diferenciação das amostras.

A aplicação do método unimodal de análise directa (Análise Canónica de Correspondências - ACC) aos dados relativos às diatomáceas, permitiu determinar a existência de uma grande afinidade entre as diferentes campanhas nos mesmos locais de amostragem e também entre os diferentes substratos de um mesmo local, o que uma vez mais reforça que a importância da variabilidade espacial é maior do que a variabilidade sazonal e do que a variação de substrato. Tendo em consideração este aspecto foi possível analisar os vários substratos em conjunto, uma vez que, nos

diferentes substratos amostrados, as comunidades de diatomáceas são semelhantes tanto a nível da composição específica como na proporção de indivíduos. Tendo em consideração os resultados da ACC foi possível concluir, que o eixo 1 está associado à acidez do meio aquático e que o eixo 2 representa a mineralização do meio (representada pelos elementos vestigiais que são continuamente introduzidos no meio não só pelas escorrências ácidas como também pelo material transportado das escombreiras).

Os resultados revelaram que as comunidades de diatomáceas respondem bem a alterações de qualidade do tipo sapróbico e/ou trófico, observando-se a substituição de espécies dominantes por outras quando há alteração da qualidade da água. A sua resposta a gradientes de metais tem sido menos explorada, embora se observem alterações ao nível da estrutura da comunidade e alterações morfológicas.

Através do cálculo do índice de diversidade de Shannon-Wiener (H'), concluiu-se que as amostras epipsâmicas apresentam os valores mais baixos de H' , contudo, devido à escassez de amostras deste tipo de substrato, não podemos considerá-lo como conclusivo. No entanto, este índice não é muito diferente entre as amostras epilíticas e as epifíticas, tendo-se registado valores de H' semelhantes. Também é possível constatar que, nos diferentes locais de amostragem, existe um padrão de variação semelhante ao longo do tempo, (diminuição do H' com a proximidade da mina), embora, no local H (o mais próximo da mina), os valores de H' tenham aumentado ao longo do tempo. Este comportamento pode dever-se ao facto de, a jusante desse local, existir uma ETAR que fornece, de forma intermitente, nutrientes necessários ao desenvolvimento das comunidades.

O taxon dominante nos locais menos afectados pela drenagem ácida (locais A e B) foi claramente *Achnanthes minutissimum* Kutz. Czarnecki. Nos locais mais afectados pelas minas, os taxa mais abundantes foram *Pinnularia acorcola* Hustedt e *Eunotia exigua* (Brebisson ex Kützing) Rabenhorst (locais F, G e H). Como seria de esperar, os taxa acidofílicos predominam nos locais com maior influência da drenagem ácida, enquanto que os taxa alcalifílicos estão presentes nos locais com características contrárias, o que comprova que estes microrganismos respondem de forma fiável às características do meio.

Os índices diatomológicos utilizados (CEE, IBD, IPS) não são adequados para este tipo de águas, uma vez que se baseiam num número limitado de variáveis, como por exemplo o oxigénio dissolvido, o CBO, a amónia, os nitritos e os fosfatos e não

Capítulo 7 – Conclusões

contemplam os metais. A interferência causada pelas elevadas concentrações de metais (o IPS apresenta correlação negativa com os metais pesados: As, Cd, Pb e Zn) e o facto de certos taxa dominantes não serem incluídos no cálculo de alguns destes índices (i.e. CEE e IBD), podem ser alguns dos motivos que os tornam inadequados, para determinar a qualidade das águas, em ambientes com elevada contaminação metálica.

- AIRES - BARROS, L. A. & J. M. MARQUES. (2003). Geochemical studies as support of geothermics. In: M. P. V. Ferreira (Ed.). A Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos. Recursos Geológicos e Formação, Coimbra, 2, 229-244.
- ALMEIDA, L. (2005) – Atlas Geoquímico dos solos das Bacias Hidrográficas dos Rios Douro e Mondego. Tese de Mestrado. Aveiro: Departamento Geociências, Universidade de Aveiro.
- ALMEIDA, S. & GIL, M (1998) – As diatomáceas na avaliação biológica da qualidade das águas doces superficiais. Revista Biol. (Lisboa), 16: 169-175.
- ALMEIDA, S. (1998) – Utilização das diatomáceas na avaliação da qualidade das águas doces. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Doutor em Biologia. Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro. pp 524.
- ALMER, B., DICKSON, W., EKSTRÖM, C. & HÖRNSTRÖM, E. (1978) – Sulfur pollution and the aquatic ecosystem. In: Sulfur in the environment II. Ecological impacts. (J. O. Nriagu, ed.). New York: Wiley, 271- 311.
- ALOI, J. (1990). A Critical Review of Recent Freshwater Periphyton Field Methods. Can. J. Fish. Aquat. Science, 47 (3): 656-670.
- ALONSO, M. & FINN, E. J. (1968). Fundamental University Physics, III: Quantum and Statistical Physics. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 598 pp.
- ANDERSON, P. E. WASSERBURG G. J., & INGRI, J. (1992) – The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea. Earth Planet. Sci. Lett., 113: 459-472.
- ANDRADE, M. (2002) – A geoquímica isotópica e as águas termominerais. Contribuição dos isótopos do Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e do Cl ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) na elaboração de modelos de circulação. O caso de algumas águas gasocarbónicas do N de Portugal. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Georrecursos. Instituto Superior Técnico, UTL, Lisboa: 58-73.
- ASTM (1984) – American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards. Water Environmental Technology, vol. 11.01.
- AUBERT, D., PROBST, A., STILLE, P. & VIVILLE, D. (2002) – Evidence of hydrological control of Sr behaviour in stream water (Strengbach catchment, Vosges mountains, France). Appl. Geochem., 17: 285-300.
- BAHLS, L.L. (1993) – Periphyton bioassessment methods for Montana streams. Water Quality Bureau, Helene, Montana.
- BARBER, H.G., CARTER, J.R. (1981) - Observations on some deformities found in British diatoms. Microscopy, 34: 214- 226.
- BARRIGA, F. J. A. S., CARVALHO, D. & RIBEIRO, A. (1997) – Introduction to the Iberian Pyrite Belt. SEG Neves Corvo Field Conference 1997. Guidebook Series Vol. 27, Society of Economic Geologists.
- BATTARBEE, R.W., SMOL, J.P. & MERILÄINEN, J. (1986) – Diatoms as indicators of pH: An historical review. In: Diatoms and lake acidity (J.P. Smol, R.W. Battarbee, R.B. Davis & J. Meriläinen, eds). Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, 5-14.
- BC Ministry of Environment, Lands and Parks. (1999) - Criteria for managing contaminated sediment in British Columbia (Draft). Prepared pursuant to Section 26(1) of the Waste Management Act.
- BEAMISH, R. J. & VANLOON, J. C. (1977) – Precipitation loading of acid and heavy metals to a small acid lake near Sudbury, Ontario. J. Fish. Res. Board Can., 34: 649- 658.
- BEAVER, J. (1981) – Apparent ecological characteristics of some common freshwater diatoms. Ontario Ministry of the Environment. Technical Support Section. Central Region, Don Mills.
- BLINN, D. & HERBST, D (2003) – Use of diatoms and soft algae as indicators of environmental determinants in the Lahontan Basin, USA. Annual Report for California State Water Resources Board Contract Agreement 704558.01.CT766. pp 25.

Capítulo 8 – Bibliografia

- BÖLKE J.L. & HORAN, M. (2000) – Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture, Locust Grove, MD. *Appl. Geochem*, 15: 599-609.
- BOOGARD, M. V. DEN (1963) – Conodonts of upper Devonian and lower Carboniferous age from Southern Portugal. *Geol. Mijnb*, 42 (8): 248-259.
- BOOGARD, M. V. DEN & SCHERMERHORN, L. (1975) – Conodont faunas from Portugal and southwestern Spain. Part 3 – Carboniferous conodonts from Sotiel Coronada. *Scr. Geol.*, 29: 37-43.
- BULLEN, T. D., KRABENHOFT, D., P. & KENDALL, C. (1996a). - Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1807-1821.
- BULLEN, T., WHITE, A., BLUM, A., HARDEN, J. & SCHULZ, M. (1996b). Chemical weathering of a soil chronosequence on granitoid alluvium: II. Mineralogic and isotopic constraints on the behavior of strontium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 291-306.
- BULLEN, T.D. & KENDALL, C. (1998). Tracing of weathering reactions and water flowpaths: a multi-isotope approach. In: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. (C. Kendall & J. J. McDonnell, eds.). Elsevier, New York, 1807-1821.
- BUTCHER, J.T., STEWART, P.M. & SIMONC, T.P. (2003). A Benthic Community Index for streams in the Northern Lakes and Forests Ecoregion. *Ecological Indicators*, 3: 181-193.
- CALDAS, F. (1988) – Caracterização biológica da qualidade da água do Rio Tejo por meio das comunidades bentônicas de diatomáceas. In: *Qualidade do Ambiente em Aveiro*. (Borrego, C. et al., eds). 1: 148-155.
- CAPO, R. C., STEWART, B. W. & CHADWICK, O. A. (1998) – Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82: 197-225.
- CARTER, J. R. (1972) – Some observations on the diatom *Pinnularia acoricola* Hustedt. *Microscopy*, 32: 162-165.
- CARVALHO, D., GOINHAS, J., OLIVEIRA, V. & RIBEIRO, A. (1971) – Observações sobre a Geologia do Sul de Portugal e consequências metalogenéticas: Estudos, Notas e Trabalhos, Serviço Fomento mineiro. Vol. 20, Fas. 1-2: 153-199.
- CASSIE, V. & COOPER, R. (1989) – Algae of New Zealand Thermal Areas. *Bibliotheca Phycologica* Band 78. J. Cramer, Berlin: 255 pp.
- CATTANEO, A., COUILLARD, Y., WUNSAM, S. & COURCELLES, M. (2004) - Diatom taxonomic and morphological changes as indicators of metal pollution and recovery in Lac Dufault (Québec, Canada). *Journal of Paleolimnology*, 32: 163-175.
- CBSQG (2000) - MacDonald, D.D., C.G. Ingersoll, and T.A. Berger. 2000a. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39:20-31.
- CEMAGREF (1982) – Étude des Méthodes Biologiques d'Appréciation Quantitative de la Qualité des Eaux. Rapport Q.E. Lyon, Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse-Cemagref, Lyon, France.
- CHARLES, D.F., BATTARBEE, R.W., RENBERG, I., VAN DAM, H. & SMOL, J.P. (1989) – Paleoecological analysis of lake acidification trends in North America and Europe using diatoms and chrysophytes. In: *Acid Precipitation*. Vol 4. Solids, Aquatic Processes and lake Acidification, (S.A., Norton, S.E. Lindberg & A.L. Page, eds). Springer-Verlag, New York, 207-276.
- COLETO FIANO, I., & MAESTRO SALMERON, M.T. (1998) – Recogida y conservación de muestras. (in *Aguas Subterráneas: instrumentación, medida e toma de muestras*). Prese XXI S. A.: 387.
- CONDE, L. N. & LEITÃO J. C. R. (1984) – Projecto de Desenvolvimento mineiro de Aljustrel. Relatório Geológico. Vol. I e II. Relatório Interno, Pirites Alentejanas, SA, Aljustrel.

- COSTE, M. & LEYNAUD, G. (1974) - Études sur la mise au point d'une méthode biologique de détermination de la qualité des eaux en milieu fluvial. Ministère de l'Agriculture, Rapport C.T.G.R.E.F., Paris. 35 pp.
- COX, E. (1991) - What is the basis for using diatoms as monitors of river quality? In: Use of algae for monitoring rivers. B.A. Whitton, E. Rott & G. Friedrich. Innsbruck. 33-40.
- CSST (2003) – Consensus Based Sediment Quality Guidelines; Recommendations for Use & Application. Wisconsin, Dept. of Natural Resources: 35.
- DALRYMPLE, G.B. & LANPHERE, M. (1969). Potassium-Argon Dating. Freeman, San Francisco.
- DAVIS, J. C. (1973) – Statistics and data analysis in geology. John Wiley. 550 pp.
- DAVIS, J. C. (1986) – Statistics and data analysis in geology. John Wiley. 646 pp.
- DECRETO-LEI nº 236/98 de 1 de Agosto.
- DENICOLA, D.M. (2000) - A review of diatoms found in highly acidic environments. *Hydrobiologia*, 433: 111-122.
- DENISEGER, J., AUSTIN A. & LUCEY, W.P. (1986) – Periphyton communities in a pristine mountain stream above and below heavy metal mining operations. *Fresh. Biolog.*, 16: 209-218.
- DESCY J.P. & M. COSTE (1991) - A test of methods for assessing water quality based on diatoms. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 24: 2112-2116.
- DESCY, J.- P. (1979) – A new approach to water quality estimation using diatoms. *Nova Hedwigia Heft*, 64: 305-323.
- DICKMAN, M.D. (1998) - Benthic marine diatom deformities associated with contaminated sediments in Hong Kong. *Environment International*, 24 (7): 749-759.
- DICKSON, W. (1975) – The acidification of Swedish lakes. Drottningholm: Report 35: Institute of Freshwater Research, 8-20.
- DIXIT, S.S., SMOL, J.P., KINGSTON, J.C. & CHARLES, D.F. (1991) – Diatoms: powerful indicators of environmental change. *Environmental Science and Technology*, 26: 21-33.
- EPA- Environmental Protection Agency (1982) – Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater (EPA/604/4-82/029). United States Environmental Agency; 402 pp.
- FANTINET, D., DREESEN, R., DRUSAR, M. & TERMIER, G. (1976) – Faunes famennienes de certains horizons calcaires dans la formation quartzophylladique aux environs de Mértola (Portugal méridional). *Com. Ser. Geol. Portugal*, 60: 121-128.
- FAURE, G. (1986) – Principles of Isotope Geology. 2nd edition. John Wiley & Sons (Editor).
- FAVAS, P. (1999) – Impacto Ambiental de minas abandonadas: o exemplo das minas de Vale das Gatas (Sabrosa- Vila Real). Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Mestre em Geociências. Departamento de Geociências. Universidade de Coimbra.
- FICKLIN, W.H., PLUMLEE, G.S. & MCHUGH, J.B. (1992). Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. *Proceedings of the 7th international symposium on water - rock interaction*, Park City, Utah.
- FÖRSTNER, U. (1995) - Non-linear release of metals from aquatic sediments. In: *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments. Risk Assessment of Delayed and Non-linear Responses*. (W. Salomons & W.M. Stigliani, eds), Springer-Verlag, p. 247-307.
- FOSTER, P.L. (1982) - Species associations and metal contents of algae from rivers polluted by heavy metals. *Freshwater Biology*, 12: 17-39.
- FREIRE D'ANDRADE R., & SCHERMERHORN, L. (1971) – Aljustrel e Gavião. Principais jazigos minerais do sul de Portugal. I Cong. Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica. Livro-guia Exc. 4. Edit. Carvalho, D.; Goinhas, J. A. C. & Schermerhorn, L.. D.G.M.S.G., Lisboa: 32-64.

GASPAR, O. (1996) – Microscopia e petrologia de minérios, aplicada à génese, exploração e mineralurgia dos sulfuretos maciços dos jazigos de Aljustrel e Neves Corvo. Estudos, Notas e Trabalhos, Inst. Geológico e Mineiro. Tomo 38 : 3-195.

GENSEMER, R.W. (1990) - Role of aluminium and growth rate on changes in cell size and silica content of silica-limited populations of *Asterionella ralfsii* var. americana (Bacillariophyceae). *Journal of Phycology*, 26: 250- 258.

GERMAIN, H. (1981) – Flore des Diatomées: eaux douces et saumâtres. Société nouvelle des éditions boubée.

GOFF, F., WOLLENBERG, H.A., BROOKINNS, D. C. & KRISTLER, R. W. (1991). A Sr-isotopic comparasion between thermal waters, rocks and hydrothermal calcires, Long Valley caldera, California. *Jour. Volca and Geoth. Research*, 48, 265-281.

GOLD, C., FEURTET-MAZEL, A., COSTE, M., BOUDOU, A. (2003) - Impacts of Cd and Zn on the Development of Periphytic diatom Communities in artificial streams located along a river pollution gradient. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 44: 189-197.

GRAUSTEIN, W.C. & ARMSTRONG, R.L. (1983) – The use of strontium-87/strontium-86 ratios measure atmospheric transport into forested watersheds. *Science*, 219: 282-292.

GRAY, B.R. & HILL, W.R. (1995) – Nickel sorption by periphyton exposed to different light intensities. *J.N. Am. Benthol. Soc.* 14: 299-305.

GUASCH, H., IVORRA, N., LEHMANN, V., PAULSSON, M., REAL, M. & SABATER, S. (1998) – Community composition and sensitivity of periphyton to atrazine in flowing waters: the role of environmental factors. *J. Appl. Phycol.*, 10: 203-213.

GUSTAVSON, K. & WÄNGBERG, S-Å. (1995) - Tolerance induction and succession in microalgae communities exposed to copper and atrazine. *Aquatic Toxicology*, 32: 283-302.

HILL, B. *et al.* (2003) - Periphyton community responses to elevated metal concentrations in a Rocky Mountain stream. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 6: 177 – 183.

HIRST, H., JÜTTNER, I. & ORMEROD, S.J. (2002) - Comparing the responses of diatoms and macroinvertebrates to metals in upland streams of Wales and Cornwall. *Freshwater Biology*, 47: 1752 - 1765.

HIRST, H., CHAUD, F., DELABIE, C., JUTTNER, I. & ORMEROD, S. J. (2004) – Assessing the short-term response of stream diatoms to acidity using inter-basin transplantations and chemical diffusing substrates. *Freshwater Biology*, 49:1072-1088.

HOFMANN, G. (1994) - Aufwuchs - Diatomeen in Seen und ihre Eignung als Indikatoren der Trophie. *Bibliotheca Diatomologica*, 30: 241.

HUSTEDT, F. (1937-1939)- Systematische und ökologische Untersuchungen über den Diatomeenflora von Java, Bali und Sumatra. *Arch. Hydrobiol.*, Suppl. 15 & 16 pp.

INSTITUTO de CIÊNCIA APLICADA e TECNOLOGIA – ICAT (1998) – Levantamento dos problemas ambientais decorrentes da actividade mineira em Aljustrel.

IVORRA, N., HETTELAAR, J., TUBBING, G.M.J., KRAAK, M.H.S., SABATER, S. & ADMIRAAL, W. (1999). Translocation of Microbenthic Algal Assemblages Used for In Situ Analysis of Metal Pollution in Rivers. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 37: 19-28.

KASE, K., YAMAMOTO, M., NAKAMURA, T. & MITSUNO, C. (1990) – Ore mineralogy and sulphur isotope study of the massive sulphide deposit of Filton Norte, Tharsis Mine, Spain. *Minerallium Deposita*, 25: 289-296

KATZ, B. G. & BULLEN, T. D. (1996). The combined use of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and carbon and water isotopes to study the hydrochemical interaction between groundwater and lakewater in mantled karst. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 5075-5087.

KAUSKOPF, K. & BIRD, D. (1995) – Introduction to Geochemistry. 3rd edition. McGraw-Hill: 241-270.

- KAWECKA, B. & GALAS, J. (sem ano) - Diversity of epilithic diatoms in high mountain lakes under the stress of acidification (Tatra Mts, Poland). *Ann. Limnol. – Int. J. Limn.*, 39 (3): 239-253.
- KEATING, S., CLEMENTS, C., OSTROWSKI, D. & HANLON, T. (1996) - Disinfectant properties of acid mine drainage: Its effect on enteric bacteria in a sewage-contaminated stream. *J. Freshwater Ecol.*, 11: 271-282.
- KEITHAN, E. D., LOWE, R. L. & DEYOE, H. R. (1998) – Benthic diatom distribution in a Pennsylvania stream: role of pH and nutrients. *J. Phycol.*, 24: 581-585.
- KING, L., CLARKE, G., BENNION, H., KELLY, M. & YALLOP, M (2006) –Recommendations for sampling littoral diatoms in lakes for ecological status assessments. *Jornal of Applied Phycology*.
- KOLKWITZ, R. & MARSSON, M. (1908)- *Ökologie der pflanzlichen Saprobien*. *Ber. dtsch. Bot. Ges.* 26A: 505 - 519.
- KRAMMER, K. & LANGE-BERTALOT, H. (1986) – *Bacillariophyceae. Naviculaceae. Süßwasserflora von Mitteleuropa*. Gustav Fischer Verlag Vol.1, Stuttgart, New York: 876.
- KRAMMER, K. & LANGE-BERTALOT, H. (1988) – *Bacillariophyceae. Bacillariaceae, Epithemiaceae, Surirellaceae. Süßwasserflora von Mitteleuropa*. Gustav Fischer Verlag Vol.2, Stuttgart, New York: 596.
- KRAMMER, K. & LANGE-BERTALOT, H. (1991a) – *Bacillariophyceae. Centrales, Fragilariaceae, Eunoticeae. Süßwasserflora von Mitteleuropa*. Gustav Fischer Verlag Vol.3, Stuttgart, New York: 577.
- KRAMMER, K. & LANGE-BERTALOT, H. (1991b) – *Bacillariophyceae. Achnanthaceae, Kristische Ergänzungen zu Navicula (Lineolatae) und Gomphonema Gesamtliteraturverzeichnis. Süßwasserflora von Mitteleuropa*. Gustav Fischer Verlag Vol.4, Stuttgart, New York: 437.
- KRAUSKOPF, K & BIRD, D. (1995) – *Introduction to Geochemistry*, third edition. McGraw Hill. pp 647.
- KWANDRANS, J. (1993) – Diatom communities of acidic mountain streams in Poland. *Hydrobiologia*, 269/270: 335- 342.
- KWANDRANS, J. (2007) – Diversity and ecology of benthic diatom communities in relation to acidity, acidification and recovery of lakes and rivers. A.R.G. Gantner Verlag K. G. pp 169.
- LANDNER L. (2004) – *Metals in Society and in the Environment: a critical review of current knowledge on fluxes, speciation, bioavailability and risk for adverse effects of copper, chromium, nickel and zinc*. Kluwer Academic Publishers.
- LANGE-BERTALOT, H. (2000) – *Iconographia Diatomologica. Annoted Diatom Micrographs*. A.R.G. Ganter Verlag K.G: 7. Germany.
- LASAGA, A.C. (1984). Chemical Kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, 89, 4009-4025.
- LEATHERMAN, R & MITSCH, W. (1978) – Impact of acid mine drainage on a stream on Pennsylvania. *Environ. Poll.*, 17: 53-73.
- LECLERCQ, L. & MAQUET, B. (1987) –Deux nouveaux indices chimique et diatomique de qualité d'eau courante. Application au Samson et à ses affluents. Comparaison avec d'autres indices chimiques, biocénétiques et diatomiques. *Inst. Roy. Sc. Natur. Belg., Documents de Travail*, 38: 113 pp.
- LECLERCQ, L. (1988)- Utilisation des trois indices : chimique, diatomique et biocénétique pour l'évaluation de la qualité de l'eau de la Joncquièrre, Rivière calcaire polluée par le village de Doische (Belgique, Prov. Namur). *Mèm. Soc. Roy. Bot. Belg.*, 10: 26-34.
- LECOINTE, C., COSTE, M. & PRYGEL, J. (1993) – OMNIDIA: software for taxonomy, calculation of diatom indices and inventories management. *Hidrobiologia*, 269/270: 509 - 513.
- LECOINTE, C., COSTE, M. & PRYGIEL, J. (2005) – OMNIDIA version 4: principales améliorations. 24ème Colloque de l'Association des Diatomistes de Langue Française Bordeaux, France.

Capítulo 8 – Bibliografia

- LEDGER, M. E. & HILDREW, A. G. (1998) – Temporal and spatial variation in the epilithic biofilm of an acid stream. *Freshwater Biol.*, 40: 655-670.
- LELAND, H.V. & CARTER, J.L. (1984) – Effects of copper on species composition of periphyton in a Sierra Nevada, California stream. *Fresh. Biology*, 14: 281-296.
- LEPŠ, J. & ŠMILAUER, P. (2003) - Multivariate Analysis of Ecological Data using CANOCO Cambridge University Press: 269.
- LESSMANN, D., FYSON, A. & NIXDORF, B. (2000) – Phytoplankton of the extremely acidic mining lakes of Lusatia (Germany) with pH <3. *Hydrobiologia* 433: 123-128.
- LOTZE (1945) – Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotekt. Forsch.* 6, Berlin: 78-92.
- MAC GILLAVRY, H. (1961 a) – Deep or not deep, fore-deep or “after deep”. *Geol. Mijnbouw*, 40: 133-148.
- MAC GILLAVRY, H. (1961 b) – The upper Paleozoic of the Baixo Alentejo, Southern Portugal. *C.R. Cong. Avanc. èt. Estratig. Géol. Carbonif.*, 4e, Heerlen, 2: 395-408.
- MACDONALD, D., INGERSOLL, C., BERGER, T. (2000) - Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39:20-21.
- MARCHETTO, A. (1994) - Rescaling species optima estimated by weighted averaging. *Journal of*
- MATOS, J.X. (2006) – Carta geológica e mineira da Mina de Aljustrel esc. 1/5000, INETI.
- MCFARLAND, B.H., HILL, B.H., WILLINGHAM, W.T. (1997) - Abnormal *Fragilaria* spp. (Bacillariophyceae) in streams impacted by mine drainage. *Journal of Freshwater Ecology*, 12: 141-149.
- MEDLEY, C.N., CLEMENTS, W.H. (1998) - Responses of diatom communities to heavy metals in streams: the influence of longitudinal variation. *Ecological Applications*, 8(3): 631-644.
- MILLER, E. K., BLUM J. D. & FRIEDLAND, A. J. (1993) – Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using strontium isotopes. *Nature*, 362:438-441.
- MITSUNO, C., NAKAMURA, T., KANEHIRA, K., YAKAMOTO, M., SUGITA, M., KASE, K., THADEU, D., CARVALHO, D. & ARRIBAS, A. (1986) – Geological studies of the Iberian Pyrite Belt with special reference to its genetical correlation of the Yanahara ore deposit and others in the inner zone of southwest Japan. Univ. Okayama, Japan: 206.
- MITSUNO, C., NAKAMURA, T., YAKAMOTO, M., KASE, K., OHO M., SUZUKI, S., THADEU, D., CARVALHO, D. & ARRIBAS, A. (1988) – Geological studies of the Iberian Pyrite Belt with special reference to its genetical correlation of the Yanahara ore deposit and others in the inner zone of southwest Japan. Univ. Okayama, Japan: 300.
- MONTEITH, D.T. & EVANS, C.D. (2005) - The United Kingdom Acid Waters Monitoring Network: a review of the first 15 years and introduction to the special issue. *Environmental Pollution*, 137: 3-13.
- MULHOLLAND, P. J., ELWOOD, J. W., PALUMBO, A. V. & STEVENSON, R. J. (1986)- Effects of stream acidification on periphyton composition, chlorophyll and productivity. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 43: 1846- 1858.
- MUNHÁ, J. & KERRICH, R. (1980) – Sea Water Basalt Interaction in Spilites from de Iberian Pyrite Belt. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 75: 15-19.
- MUNHÁ, J. M. U., (1976) – Nota preliminar sobre o metamorfismo na Faixa Piritosa Portuguesa, Separata do tomo LX das Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- NAUMANN, E. (1921) – Einige Grundlinien der regionalen Limnologie. *Lunds Univ. Årsskr. N.F.*, 17(8).
- NEGORO, K. (1985) – Diatom flora of the mineralogenous acidotrophic inland waters of Japan. *Diatom* 1: 1-8.

- NEGREL, P. & PAUWELS, H. (2004) – Interaction between different groundwaters in Brittany catchments (France): Characterizing multiple resources through strontium and sulphur isotope tracing. *Water, Air and Soil Pollution*, 151: 261-285.
- NEGREL, P., CASANOVA, J., ARANYOSSY, J. (2001) – Strontium isotope systematics used to decipher the origin of groundwaters sampled from granitoids: the Vienne Case (France). *Chemical Geology*, 177 (3-4): 287-308.
- NUNES, M.L., FERREIRA DA SILVA, E. & ALMEIDA, S. (2003) - Assessment of Water Quality of Caima and Mau river basins (Portugal) using geochemical and biological indices. *Water, Air and Soil Pollution*, 149: 227-250.
- ODUM, E.P. (2001). Fundamentos de ecologia. Fundação Calouste Gulbenkian 6ª: 927.
- OJIAMBO, S. B., LYONS, W. B., WELCH, K. A., POREDA, R. J. & JOHANNESSEN, K. H. (2003). Strontium isotopes and rare earth elements as tracers of groundwater-lake water interactions, Lake Naivasha, Kenya. *Appl. Geochem.*, 18, 1789-1805.
- OLIVEIRA, J. (1982) – The Devonian-Carboniferous stratigraphy and geodynamics of Southern Portugal: some comments. *Neues Jb. Geol. Palaeont., Stuttgart*, 163 (2): 276-284.
- OLIVEIRA, J. (1983) – The marine Carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentological approach. In the Carboniferous of Portugal, Eds. M.J. Lemos de Sousa & Oliveira, J.T., *Mem. Ser. Geol. Portugal*, 29: 3-37.
- OLIVEIRA, J. (1990) – South Portuguese Zone. In *Pré-Mesozoic Geology of Iberia*, Eds. R.D. Dallmeyer e E. Martínez Garcia. Springer-Verlag: 333-346.
- OLIVEIRA, J.M.S., FARINHA, J., MATOS, J.X., ÁVILA, P., ROSA, C., MACHADO, M.J.C., DANIEL, F.S., MARTINS, L. & LEITE, M.R.M. (2002) – Diagnóstico Ambiental das Principais Áreas Mineiras Degradadas do País. *Boletim de Minas* 30 (2).
- OLIVEIRA, R., MONTEIRO, T., CABEÇADAS, C., VALE, C. & BROGUEIRA, M. (1985) - A mine waste discharge rich in copper- an example of effects on planktonic communities. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 22: 2395-2404.
- ONTARIO (1993) - Persaud, D.R., R. Jaagumagi, and A. Hayton. 1993. Guidelines for the protection and management of aquatic sediments in Ontario. Standards Development Branch. Ontario Ministry of Environment and Energy. Toronto, Canada.
- PASSY, S. I. (2006) – Diatom Community dynamics in streams of chronic and episodic acidification: the roles of environment and time. *J. Phycol.*, 42: 312-323.
- PATINHA, C. (1996) – Distribuição de elementos maiores e vestigiais em meios amostrais diferenciados: Contribuição para o conhecimento da influência da actividade antrópica na qualidade da água em fontanários do Concelho de Águeda. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Mestre em Geociências. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro: 155 pp.
- PATINHA, C. (2002) – Impacto de elementos vestigiais na envolvente de antigas explorações mineiras utilizando meios amostra diferenciados. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Doutor em Geociências. Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro: 273pp.
- PATRICK, R (1977) - Ecology of freshwater diatoms and diatom communities. In WERNER, D. (ed.), *The Biology of Diatoms*. University of California Press, Berkeley, California: 284-332.
- PAULSSON, M., NYSTROM, B. & BLANCK, H. (2000) – Long-term toxicity of zinc to bacteria and algae in periphyton communities from the river Göta Älv, based on a microcosms study. *Aquat. Toxicol.* 47: 243-257.
- PETERSON, C. G. & STEVENSON, R. J. (1992) – Resistance and resilience of lotic algal communities: Importance of disturbance timing and current. *Ecology* 73: 1445-1461.

Capítulo 8 – Bibliografia

- PLANAS, D. (1996) – “Acidification effects” in R.J. STEVENSON, M.L., BOTHWELL & R.L. LOWE (eds.), *Algal Ecology: Freshwater Benthic Ecosystems*, Academic Press, San Diego, CA, U.S.A., pp 497-530.
- PRUVOST, P. (1914) – Observations sur le terrains dévoniens et carbonifères du Portugal et sur leur faune. *Com. Serv. Geol. Portugal*, 10 : 1-21.
- PRYGIEL, J. & COSTE, M. (2000)- *Guide Méthodologique pour la mise em ouvre de l'Indice Biologique Diatomées*. NF T 90-354, France, 134 pp.
- PRYGIEL, J. (2003) – Personal communication. Mission Ecologie du Milieu, Agence de l'Eau Artois-Picardie, Douai, France.
- REISS, H. & KRÖNCKE, I. (2005). Seasonal variability of benthic indices: An approach to test the applicability of different indices for ecosystem quality assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 50:1490–1499.
- RIBEIRO, A., ANTUNES, M., FERREIRA, M., ROCHA, R., SOARES, A., ZBYSZEWSKY, G., ALMEIDA, F., CARVALHO, D. & MONTEIRO (1979) – Introduction à la géologie général du Portugal. *Ser. Geol. Portugal, Spec. publ.* 114.
- RIMET, F., CIUTTI, F., CAPPELLETTI, C. & ECTOR, L. (2005) - Ruolo delle Diatomee nell'applicazione della Direttiva Europea Quadro sulle acque. *Biologia Ambientale*, 19(1): 1-7.
- RINO, J. M. A., & GIL, M. C. P. (1987) – Diatomáceas do Rio Cértima – Estudo preliminar. *Rev. Biol. U. Aveiro*, 1: 53-103.
- ROSKO, J., RACHLIN, J. (1975) - The effect of copper, zinc, cobalt and manganese on the growth of the marine diatom *Nitzschia closterium*. *Bulletin Torrey Botanical Club*, 102: 100-106.
- ROTT, E., HOFMANN, G., PALL, K., PFISTER, P. & PIPP, E. (1997) - Indikationslisten für Aufwuchsalgen. Teil 1: saprobielle indikation. *Bundesministerium für Land - und Forstwirtschaft*: 73.
- ROUND, F. E., CRAWFORD, R. M. & MANN, D.G. (1990) – *The Diatoms: biology & morphology of the genera*. Cambridge University Press.
- SABATER, S. (2000) - Diatom communities as indicators of environmental stress in the Guadiamar River, W. Spain, following a major mine tailings spill. *Journal of Applied Phycology*, 12: 113-124.
- SABATER, S. GREGPORY, S.V., SEDELL, J.R. (1998) – Community dynamics and metabolism of benthic algae colonizing wood and rock substrata in a forest stream. *J. Phycol.*, 34: 561-567.
- SABATER, S., BUCHACA, T., CAMBRA, J., CATALAN, J., GUASCH, H., IVORRA, N., MUNÓZ, I., NAVARRO, E., REAL, M. & RAMANI, A. (2003) - Structure and function of benthic algal communities in an extremely acid river. *J. Phycol.*, 39: 481-489.
- SANGSTER, D. F. & SCOTT, S. D. (1976) – Precambrian stratabound, massive Cu-Zn-Pb sulphide ores of North America, in Wolf, K. H., ed., *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*. Amsterdam, Elsevier: 129- 222.
- SARAIVA, M. (2006) – Caracterização geoquímica de granitos variscos, metassedimentares silúricos e águas da região de Boticas. *Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Biologia e Geologia para o ensino*: 72-113.
- SAY, P.J. & WHITTON, B.A. (1981) – Chemistry and Plant Ecology of zinc-rich streams in Northern Pennines, In: *Heavy Metals in Northern England: Environmental and Biological aspects*, (P.J. Say & B.A. Whitton, eds), University of Durham, U.K., 55-63 pp.
- SCHERMERHORN L. & STANTON, W. (1969) – Folded overthrusts at Aljustrel (South Portugal). *Geol. Mag.*, vol. 106 (2): 130-141.
- SCHERMERHORN L., ZBYZEWSKI, G., FERREIRA, V. (1987) – C. Geol. Portugal 1/50000, Fl. 42D Aljustrel, SGP, 55pp.
- SCHERMERHORN, L. (1971) – An Outline Stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero. T. LXXXII.-III.-IV*: 239-268.

SCHERMERHORN, L. *et al.* (1976) – Faixa Piritosa Ibérica: Livro Guia das Excursões Geológicas na Faixa Piritosa Ibérica. Separata do tomo LX das Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

SCHMIERMUND, R. L. & DROZD, M.A. (1997) - Acid mine drainage and other mining influenced waters (MIW), In: Mining environmental handbook (J.J. Marcus, ed.), chapter 13: Imperial College Press, London, p. 599-617.

SHANNON, C.E. (1948). A mathematical theory of communication. Bell System Tech J., 27: 379-423, 623- 656.

SILVA, M. (1990) - Some notes about the phytoplanktonic community in River Lima. Publicações do Instituto de Zoologia Dr. Augusto Nobre. FCUP, nº 222: 1-21.

SOUSA, A. J. (1999) – Apontamentos da disciplina “Interpretação de Dados Geoquímicos (Geostatística). LMPM IST; das aulas do Curso de Mestrado em Geoquímica 2002/2003 da Universidade de Aveiro.

STEINMAN, A. D. (1987) – Quantitative shape analysis of *Eunotia pectinalis* and its application to season distribution patterns. Phycologia, 26: 467-477.

STEVENSON, R.J. & BAHLS, L.L. (1999) – Periphyton protocols, In: Rapid Bioassessment Protocols: For Use in Streams and Wadeable Rivers: Periphyton, Benthic Macroinvertebrates and Fish. 2th Ed, (Barbour, M.T., J. Gerritsen, B.D. Synder, & J.B. Stribling, eds.).EPA 841-b-99-002 U.S. Environmental Protection Agency; Office of Water; Washington, D.C. 6-22 pp.

STEVENSON, R.J. & PAN, Y. (1999) – Assessing environmental conditions in rivers and streams with diatoms, In: The Diatoms: Applications for the Environmental and Earth Sciences, (Stoermer, E.F. & J.P. Smol, eds). Cambridge University Press, New York, 11-40 pp.

STEVENSON, R.J. (1996) – An introduction to algal ecology in freshwater benthic habitats, in: Algal Ecology. Freshwater Benthic Ecosystems, (R.J. Stevenson, M.L. Bothwell & R.L. Lowe, eds), Academic Press. New York. 3-30.

STOKES, P. M. & HUTCHINSON (1975) – The effect of acid and particulate precipitation on phytoplankton and lake chemistry in Sudbury region of Ontario, Canada. Paper read at the first international symposium on acid precipitation and the forest ecosystem. May 12-15. Columbus, Ohio.

STRAUSS, G. (1965) – Zur Geologie der SW-Iberischen Kiesprovinz und ihrer Lagerstaetten mit besonderer Beruecksichtigung der Pyritgrube Lousal/Portugal. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universitaet, Munchen: 152.

TAKAMURA, N., KASAI, F. & WATANABE, M. (1998) – Effects of Cu, Cd and Zn on photosynthesis of freshwater benthic algae, Journal of Applied Phycology, 1: 39-52.

TAYLOR, J.C., HARDING, W.R., ARCHIBALD, C.G.M. & RENSBURG, L.V. (2005) -Diatoms as indicators of water quality in the Jukskei - Crocodile river system in 1956 and 1957, a re-analysis of diatom count data Generated by BJ Cholnoky. Water SA, 31 (2): 237 - 246.

TEIXEIRA, P. (2007) - Efeito da drenagem ácida da mina do Lousal nas comunidades de diatomáceas. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Mestre em Geoquímica. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro. 118 pp.

TER BRAAK, C. J. F. & SMILAUER, P. (2002) – CANOCO Reference manual and Canodraw for Windows user's guide: Software for Canonical Community Ordination (version 4.5). Microcomputer Power (Ithaca, NY, USA): 500.

TER BRAAK, C. J. F. & VERDONSCHOT, P. F. M. (1995) – Canonical correspondence analysis and related multivariate methods in aquatic ecology. Aquatic Sciences, 57 (3): 255-289.

TER BRAAK, C. J. F. (1986) - Canonical Correspondence Analysis: a new eigenvector technique for multivariate direct gradient analysis. Ecology, 67 (5): 1167-1179.

Capítulo 8 – Bibliografia

TER BRAAK, C. J. F. (1987b) – Ordination. In: Jongman R.H.G., C.J.F. ter Braak and O.F.R. van Tongeren (eds.), Data analysis in community and landscape ecology, Pudoc, Wageningen (reprinted by Cambridge University Press, Cambridge, 1995): 91-173.

TER BRAAK, C. J. F. (1996) – Unimodal models to relate species to environment. Agricultural Mathematics Group, Wageningen. Crambridge University Press: 264

VAN DAM, H. MERTENS, A. & SINKELDAM, J. (1994) – A coded checklist and ecological indicator values of freshwater diatoms from The Netherlands. *Neth. J. Aquat. Ecol.*, 28: 117-133.

VAN DAM, H., SUURMOND, G. & BRAAK, C.J.F.T. (1981) - Impact of acidification on diatoms and chemistry of Dutch moorland pools. *Hydrobiologia*, 83: 425-459.

VELASCO, F. (1998) – A new sulphur isotopic study of some Iberian Pyrite Belt Deposits: evidence of a textural control on sulphur isotope composition. *Mineralium Deposita*, 34: 4-18.

VERB, R.G. & VIS, M.L. (2000) - Comparison of benthic diatom assemblages from streams draining abandoned and reclaimed coal mines and nonimpacted sites. *J. N. Am. Benthol. Soc.* 19, (2): 274-288.

WARNER, R. (1971) – Distribution of biota in a stream polluted by acid mine-drainage. *The Ohio Journal of Science*, 71(4): 202-216.

WATANABE, T, CAPBLANCO, J. & DAUTA, A. (1988) - Utilisation des bioessais “in situ” (substrats artificiels) pour caractériser la qualité des eaux du riviére à l’aide du périphyton. *Annls. Limnol.* 24 (2): 111-125.

WATANABE, T., ASAI, K. (1995) – *Pinnularia acoricola* Hustedt var. *acoricola* as an environmental frontier species occurred in organic acid water with 1.1-2.0 in pH value. *Diatom* 10: 9-11.

WEHR, J.D. & SHEATH, R.G. (2003) – Freshwater habitats of algae, In: *Freshwater Algae of North America*, (J.D. Wehr & R.G. Sheath, eds), Academic Press, New York, 11-57.

WETZEL, R. G. (1993) – *Limnologia*. Fundação Calouste Gulbenkian.

WHITTON, B. A. & DIAZ, B. M. (1981) – Influence of environmental factors on photosynthetic species composition in highly acidic waters. *Verh. Int. Ver. Limnol.*, 21: 1459- 1465

WINTERBOURN, M.J., HILDREW, A. G. & ORTON, S. (1992) – Nutrients, algae and grazers in some British streams of contrasting pH. *Freshwater Biol.*, 28: 173- 182.

WORKING PARTY ON STABILIZACION OF SAMBLES FROM THE HIDROCHEMESTRY TEAM OF THE GERMAN CHEMISTS ASSOCIATION (1980) – Preservation of Water Samples. *Water Research*, Vol. 15: 233-241.

YONG, R. N. (2001) – *Geoenvironmental engineering*. Contaminated soils, pollutant fate and mitigation. CRC Press LLC, 200 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida: 254.

YOSHIKAWA, N. *et al.* (2004)- Heavy-Metal pollution and its state in algae in Kakehashi River and Godani River at the Foot of Ogoya Mine, Ishikawa. *Analytical Sciences*, 20: 73-78.

YOUNG, D. C. (1976) – Multivariate analysis of diatom communities affected by acid mine drainage. Doctoral dissertation, Ohio State University, Columbus, OH, U.S.A.: 214 pp.

ZELINKA, M. & MARVAN, P. (1961) - Zur Präzisierung der biologischen Klassifikation der Reinheit fliessender Gewässer. *Arch. Hydrobiol.*, 57: 389-407.

- [W₁] - www.elmundoviajes.com.../ruta.html?cual=48

- [W₂] - www.meteo.pt

- [W₃] - www.ine.pt

- [W₄] - <http://www.mun-aljustrel.pt/btdireita/painel1.pdf> (consultada no dia 10 de Abril de 2006)

- [W₅] - <http://www.mun-aljustrel.pt/btdireita/painel2.pdf> (consultada no dia 10 de Abril de 2006)

- [W₆] - <http://www.mun-aljustrel.pt/btdireita/painel3.pdf> (consultada no dia 10 de Abril de 2006)

ANEXO I
**Resultados das análises químicas das amostras de
sedimentos de corrente**

1ª Campanha

Coor.Geog	B1	C1	D1	E1	F1	G1	H1
M	57618723	57392105	56994163	57088219	57523656	57600514	57548561
P	41999023	42000740	41986639	41976934	41994278	41947942	41934101
Ag	0,2	4,4	0,1	0,2	1,8	6,6	10,3
Al	63300	55600	64500	40600	62300	47800	45200
As	17	92	21	51	168	1182	2490
Au	0,050	0,100	0,050	0,050	0,050	0,050	0,100
Ba	388	441	354	234	435	33	85
Be	2	1	3	2	2	1	1
Bi	0,3	2,8	0,3	0,6	7,6	122,7	74,9
Ca	2100	25500	1600	3800	2000	1900	1800
Cd	0,2	0,7	0,1	1,1	0,9	1,2	2,6
Co	17	14	17	14	18	9	9
Cr	78	65	96	54	78	38	36
Cu	51	241	55	245	298	685	843
Fe	35600	56100	41500	28200	48600	142900	213300
K	14900	12000	20800	7400	15300	14100	11900
La	29	30	23	37	19	22	25
Mg	5500	8100	5300	5200	5500	2800	3400
Mn	762	1182	1087	451	991	155	226
Mo	0,8	3,0	1,3	0,8	1,3	7,1	6,6
Na	13480	9270	6950	7860	9840	13980	11750
Nb	9,4	9,0	6,2	6,5	5,8	5,4	3,6
Ni	32	30	45	23	33	12	12
P	440	2770	450	280	760	370	480
Pb	39	306	25	80	475	2339	2627
S	1000	13000	1000	2000	3000	40000	52000
Sb	2,5	17,8	2,0	6,2	30,1	270,2	311
Sc	10	8	10	5	8	6	6
Sn	2,4	21,7	2,5	2,1	10,1	53,6	60,7
Sr	165	188	100	77	134	170	192
Th	8,6	8,6	7,1	8,0	5,5	6,9	7,8
Ti	6010	4160	2990	5000	3980	2750	1810
U	2,7	2,3	2,6	1,9	2,6	2,5	3,0
V	101	67	117	68	100	58	67
W	1,3	1,9	0,7	0,9	1,4	2,3	1,9
Y	13,9	16,5	6,4	12,6	11,2	10,0	10,9
Zn	82	390	81	765	393	580	937
Zr	97	65	86	51	80	77	80

(valores em ppm)

3ª Campanha

Coor.Geog	B3	C3	D3	E3	F3	G3
M	57618723	57392105	56994163	57088219	57523656	57600514
P	41999023	42000740	41986639	41976934	41994278	41947942
Ag	0,1	1,0	0,1	0,1	0,3	1,9
Al	7900	18400	8800	8700	7900	10400
As	18	295	42	110	704	1172
Au	0,001	0,020	0,003	0,003	0,010	0,030
Ba	49	110	87	216	90	92
Be	-	-	-	-	-	-
Bi	0,2	4,8	0,3	0,9	3,0	9,9
Ca	11500	1200	2700	1200	100	300
Cd	0,2	0,7	0,9	0,9	0,3	0,2
Co	14	10,6	10	14,7	8	6,6
Cr	72	52	36	38	42	28
Cu	31	618	459	214	361	400
Fe	33800	65500	26300	41400	109400	123600
K	500	1400	1000	900	1500	1300
La	7	13	9	10	4	8
Mg	3700	4200	2500	3100	2300	2700
Mn	795	309	564	938	475	392
Mo	0,4	1,1	0,8	1,9	2,6	3,1
Na	160	360	280	200	370	360
Nb	-	-	-	-	-	-
Ni	30	29	17	22	21	19
P	190	630	270	290	640	1560
Pb	18	244	56	98	260	537
S	250	2600	250	250	5600	6400
Sb	0,9	8,3	1,9	5,0	17,2	36,2
Sc	2	4	2	2	1	2
Sn	-	-	-	-	-	-
Sr	15	15	12	17	11	21
Th	1,6	3,7	1,8	2,6	2,6	3,5
Ti	530	60	130	50	50	40
U	0,3	1,2	0,6	0,7	0,4	0,7
V	195	73	38	52	70	41
W	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3
Y	-	-	-	-	-	-
Zn	91	460	386	392	216	227
Zr	-	-	-	-	-	-

(valores em ppm)

4ª Campanha

Coord. Geog	A4	B4	C4	D4	F4	G4	H4
M	57444628	57618723	57392105	56994163	57523656	57600514	57548561
P	41910000	41999023	42000740	41986639	41994278	41947942	41934101
Ag	0,1	0,1	0,5	0,3	0,5	1,1	3,0
Al	72000	55300	50200	26600	36500	42000	41100
As	56	20	323	46	734	1045	1779
Au	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
Ba	367	271	183	182	282	328	155
Be	2	1	1	1	1	1	1
Bi	5,6	0,3	2,1	0,4	4,1	7,7	31,5
Ca	1300	30400	6200	17200	700	1900	1500
Cd	0,1	0,2	0,8	3,0	0,2	0,3	1,1
Co	9	22	9	23	14	7	11
Cr	36	109	71	51	67	48	49
Cu	78	43	564	575	376	280	584
Fe	44600	41800	205400	32300	124300	97100	149300
K	14500	9300	6100	5700	9100	11000	11200
La	20	21	14	15	14	15	14
Mg	5500	8400	5000	3800	3000	4200	3900
Mn	718	2113	340	738	806	508	360
Mo	1,4	0,4	2,1	1,0	3,2	3,0	5,6
Na	9950	5950	6070	4330	3590	5130	7070
Nb	12,4	4,1	1,6	3,1	1,8	2,8	3,0
Ni	23	42	22	22	24	21	20
P	600	480	500	300	720	1160	750
Pb	83	25	167	52	339	499	1176
S	1000	2000	28000	2000	7000	5000	23000
Sb	3,6	1,7	9,3	3,2	36	43,6	96,6
Sc	-	-	-	-	-	-	-
Sn	5,0	1,6	2,5	3,1	7,2	7,9	28,5
Sr	163	84	51	53	53	81	106
Th	13,0	6,8	8,9	4,1	5,5	7,2	6,1
Ti	3350	9720	2090	3720	2170	1220	1410
U	1,6	1,4	2,0	1,1	1,3	1,8	2,0
V	54	179	67	70	119	71	91
W	2,4	0,6	0,3	0,5	0,6	1,1	1,3
Y	15,8	9,8	9,0	9,9	5,5	7,5	8,7
Zn	128	108	536	1009	251	217	585
Zr	77	47	31	28	41	51	69

(valores em ppm)

ANEXO II
**Resultados das análises físico-químicas das amostras
de águas superficiais**

1ª Campanha

Coord.Geog.	A1	B1	C1	D1	F1	G1
M	57444628	57618723	57392105	56994163	57523656	57600514
P	41910000	41999023	42000740	41986639	41994278	41947942
Ag (ppb)	0,03	0,25	0,19	1,46	0,37	0,19
Al (ppb)	142	588	295	841	12275	5
As (ppb)	5,0	8,8	3,2	5,7	3,4	16,2
Au (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
B (ppb)	79	172	103	137	420	548
Ba (ppb)	28,77	194,61	47,29	42,93	19,08	6,08
Be (ppb)	0,03	0,07	0,03	0,08	0,71	0,03
Bi (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Br (ppb)	314	1246	1378	1519	1090	1195
Ca (ppb)	40866	102057	160332	304795	209417	70234
Cd (ppb)	0,07	0,14	3,95	1,75	20,14	0,03
Ce (ppb)	1,03	1,54	0,56	4,57	32,72	0,04
Cl (ppb)	83000	338000	446000	586000	410000	446000
Co (ppb)	0,21	2,22	1,58	3,02	75,39	1,74
Cr (ppb)	0,5	1,3	0,3	0,7	1,1	0,3
Cs (ppb)	0,01	0,01	0,02	0,11	1,21	0,40
Cu (ppb)	9,5	8,0	80,0	167,1	1310,7	3,2
Dy (ppb)	0,05	0,09	0,05	0,53	2,92	0,01
Er (ppb)	0,02	0,04	0,02	0,19	1,25	0,01
Eu (ppb)	0,02	0,04	0,01	0,13	0,65	0,01
Fe (ppb)	237	30	652	166	1229	544
Ga (ppb)	0,09	0,08	0,03	0,06	0,15	0,03
Gd (ppb)	0,07	0,13	0,08	0,86	4,02	0,01
Ge (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Hf (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Hg (ppb)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Ho (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,08	0,48	0,01
In (ppb)	0,01	0,01	0,05	0,02	0,38	0,01

Anexo II

Ir (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
K (ppb)	4998	3721	1189	5796	15176	36263
La (ppb)	0,55	0,70	0,25	2,08	11,23	0,03
Li (ppb)	0,4	7,1	8,2	45,7	64,5	8,1
Lu (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,11	0,01
Mg (ppb)	17778	62521	80776	116192	79735	55990
Mn (ppb)	144,51	1578,67	583,47	778,71	4074,13	613,52
Mo (ppb)	0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0
Na (ppb)	63384	165896	192370	240653	247919	280746
Nb (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Nd (ppb)	0,49	0,72	0,37	3,61	18,63	0,02
Ni (ppb)	0,2	1,4	4,7	0,1	37,2	1,3
Os (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
P (ppb)	43	165	10	118	10	32
Pb (ppb)	1,7	1,7	0,8	3,0	6,5	0,4
Pd (ppb)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Pr (ppb)	0,11	0,17	0,08	0,77	4,14	0,01
Pt (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Rb (ppb)	2,85	2,23	0,56	4,98	18,65	27,59
Re (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,08	0,03	0,01
Rh (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ru (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
SO₄²⁻ (ppb)	60000	27000	261000	528000	864000	54000
Sb (ppb)	1,05	0,14	0,11	0,30	0,07	0,38
Sc (ppb)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Se (ppb)	1,8	6,3	6,7	7,1	3,4	6,3
Si (ppb)	1095	1999	7449	678	18380	3543
Sm (ppb)	0,09	0,14	0,08	0,76	4,34	0,01
Sn (ppb)	0,06	0,03	0,03	0,14	0,19	0,00
Sr (ppb)	204,20	435,75	513,46	869,26	337,09	216,78
Ta (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Tb (ppb)	0,01	0,02	0,01	0,1	0,55	0,01

Te (ppb)	0,03	0,06	0,03	0,07	0,03	0,03
Th (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Ti (ppb)	5	5	5	5	5	5
Tl (ppb)	0,01	0,01	0,09	0,10	1,62	0,01
Tm (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,02	0,15	0,01
U (ppb)	0,46	0,94	0,22	0,55	0,61	0,06
V (ppb)	1,2	5,1	1,3	1,6	0,8	1,3
W (ppb)	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02
Y (ppb)	0,24	0,57	0,26	2,92	15,56	0,02
Yb (ppb)	0,01	0,03	0,02	0,11	0,80	0,01
Zn (ppb)	19,5	32,9	863,3	403,5	7155,9	9,2
Zr (ppb)	0,05	0,12	0,01	0,09	0,02	0,05
NO₃⁻ (ppb)	-	-	-	-	-	-
NO₂⁻ (ppb)	-	-	-	-	-	-
NH₄⁺ (ppb)	-	-	-	-	-	-
HCO₃⁻ (ppb)	110000	400000	146000	247000	-	306000
pH	7,2	7,2	7,2	6,9	3,3	6,8
Cond 25°C (μS/cm)	514	1436	1762	2560	2380	1735
Temp (°C)	27,5	22,0	23,5	18,9	-	-

2ª Campanha

Coord. Geo	A2	B2	C2	D2	E2	F2	G2	H2
M	57444628	57618723	57392105	56994163	57088219	57523656	57600514	57548561
P	41910000	41999023	42000740	41986639	41976934	41994278	41947942	41934101
Ag (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25	0,25	0,03	0,25
Al (ppb)	5	2	14351	6672	2568	35732	25681	257760
As (ppb)	3,2	3,0	1,7	1,7	2,5	2,5	3,3	952,0
Au (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25	0,25	0,03	0,25
B (ppb)	64	69	113	103	92	168	172	51
Ba (ppb)	27,32	59,36	39,47	35,49	35,54	7,86	13,24	3,47
Be (ppb)	0,03	0,03	0,56	0,60	0,76	1,02	0,85	10,23
Bi (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25	0,25	0,03	0,25
Br (ppb)	235	1376	1105	1182	1360	856	894	256
Ca (ppb)	32000	135000	146000	176000	388000	147000	82000	116000
Cd (ppb)	0,03	0,03	28,36	27,71	38,93	65,80	42,62	455,34
Ce (ppb)	0,01	0,01	31,99	25,76	33,86	73,30	47,11	443,10
Cl (ppb)	73000	457000	379000	434000	525000	263000	307000	77000
Co (ppb)	0,07	0,11	68,61	71,61	78,39	143,64	108,96	913,05
Cr (ppb)	4,8	9,8	0,8	0,25	2,5	7,7	7,0	107,3
Cs (ppb)	0,01	0,01	0,20	0,06	0,24	0,58	0,53	1,11
Cu (ppb)	9,6	2,1	3301,5	2342,1	831,4	7995,9	5540,6	67797,0
Dy (ppb)	0,01	0,01	3,14	2,18	4,14	6,72	4,23	40,21
Er (ppb)	0,01	0,01	1,30	0,90	1,63	2,61	1,69	16,30
Eu (ppb)	0,01	0,01	0,71	0,45	0,83	1,60	1,01	9,97
Fe (ppb)	64	228	323	319	642	21410	57834	977738
Ga (ppb)	0,12	0,03	0,09	0,15	0,61	0,77	1,32	30,65
Gd (ppb)	0,01	0,01	4,22	2,84	5,43	8,74	5,53	53,35
Ge (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25	0,25	0,03	0,55
Hf (ppb)	0,01	0,01	0,02	0,00	0,10	0,10	0,02	0,22
Hg (ppb)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,50	0,50	0,05	0,50
Ho (ppb)	0,00	0,00	0,53	0,39	0,75	1,13	0,76	6,75
In (ppb)	0,00	0,00	0,75	0,01	0,05	6,66	5,36	79,76

Anexo II

Ir (ppb)	0,03	0,12	0,03	0,03	0,25	0,25	0,03	0,25
K (ppb)	4000	2000	3000	3000	6000	4000	8000	25
La (ppb)	0,01	0,01	10,46	9,54	12,23	21,94	14,74	135,64
Li (ppb)	0,9	5,0	36,2	38,6	284,7	77,8	53,4	395,4
Lu (ppb)	0,01	0,01	0,13	0,08	0,11	0,24	0,17	6,06
Mg (ppb)	15700	72000	71000	83000	169000	73000	66000	129000
Mn (ppb)	0,03	0,03	2544,21	2776,37	5043,03	5118,49	4178,80	19451,00
Mo (ppb)	0,6	0,4	0,1	0,1	0,5	0,5	0,1	0,5
Na (ppb)	52000	173000	164000	173000	278000	400000	400000	58000
Nb (ppb)	0,01	0,07	0,01	0,01	0,05	0,05	0,02	0,31
Nd (ppb)	0,01	0,01	17,78	12,12	21,70	41,77	26,50	254,82
Ni (ppb)	0,1	0,1	25,7	30,6	66,0	50,0	35,9	304,3
Os (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25	0,25	0,03	0,25
P (ppb)	10	10	10	10	100	100	34	357
Pb (ppb)	0,5	0,1	5,4	3,7	2,1	21,8	22,9	135,8
Pd (ppb)	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0	1,0	0,1	1,0
Pr (ppb)	0,01	0,01	3,98	2,85	4,40	9,16	5,96	57,59
Pt (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,05	0,01	0,05
Rb (ppb)	1,79	0,74	4,63	3,93	6,88	9,97	12,13	4,21
Re (ppb)	0,01	0,02	0,03	0,07	0,39	0,05	0,04	0,12
Rh (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,05	0,02	0,05
Ru (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25	0,25	0,03	0,25
SO₄²⁻ (ppb)	54000	198000	690000	687000	1521000	1215000	1029000	2500000
Sb (ppb)	1,30	0,12	0,06	0,11	0,25	0,25	0,13	4,19
Sc (ppb)	1,00	2,00	6,00	5,00	5,00	5,00	6,00	37,00
Se (ppb)	1,4	7,9	5,6	6,0	6,7	2,5	4,8	2,5
Si (ppb)	2756	5930	11757	10486	10518	19343	12467	41654
Sm (ppb)	0,01	0,01	3,97	2,40	4,68	9,14	5,83	56,86
Sn (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25	0,25	0,03	0,50
Sr (ppb)	144,22	401,55	368,63	531,21	605,68	284,68	237,01	206,39
Ta (ppb)	0,01	0,03	0,01	0,01	0,1	0,1	0,01	0,1
Tb (ppb)	0,01	0,01	0,61	0,41	0,75	1,27	0,78	7,78

Te (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25	0,25	0,03	0,58
Th (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25	1,55	1,56	38,67
Ti (ppb)	5	5	5	5	50	50	5	50
Tl (ppb)	0,01	0,01	4,15	3,19	1,39	9,55	8,20	22,58
Tm (ppb)	0,01	0,01	0,17	0,10	0,15	0,34	0,22	2,02
U (ppb)	0,14	1,95	2,15	0,50	0,34	2,92	1,96	22,50
V (ppb)	0,4	1,3	1,0	1,2	1,0	1,0	0,8	6,4
W (ppb)	0,02	0,04	0,01	0,01	0,10	0,10	0,01	0,10
Y (ppb)	0,03	0,01	15,20	13,22	24,21	31,01	19,21	177,95
Yb (ppb)	0,01	0,01	0,88	0,53	0,79	1,89	1,20	11,52
Zn (ppb)	67,4	0,3	14861,3	13442,7	14646,0	33185,3	26019,9	264377,0
Zr (ppb)	0,01	0,02	0,01	0,01	0,10	0,10	0,06	1,65
NO₃⁻ (ppb)	-	-	-	-	-	-	-	-
NO₂⁻ (ppb)	-	-	-	-	-	-	-	-
NH₄⁺ (ppb)	-	-	-	-	-	-	-	-
HCO₃⁻ (ppb)	99000	247000	-	-	10000	-	-	-
pH	6,8	7,0	3,4	4,4	5,2	2,3	2,3	2,0
Cond 25°C (µs/cm)	518	1825	2000	2180	3500	3080	2860	5360
Temp (°C)	-	-	7,9	7,2	11,6	-	-	-

3ª Campanha

Coor. Geo	A3	B3	C3	D3	E3	F3	G3	H3
M	57444628	57618723	57392105	56994163	57088219	57523656	57600514	57548561
P	41910000	41999023	42000740	41986639	41976934	41994278	41947942	41934101
Ag (ppb)	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,03	0,10	0,61
Al (ppb)	2	2	13120	21	63	43327	51812	316893
As (ppb)	2,4	3,1	1,7	1,9	4,2	5,4	8,9	6837,3
Au (ppb)	0,03	0,08	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25
B (ppb)	68	79	99	88	71	118	48	25
Ba (ppb)	28,58	61,74	44,23	40,86	35,84	17,01	77,29	0,55
Be (ppb)	0,03	0,03	0,47	0,03	0,14	1,49	1,44	7,12
Bi (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25
Br (ppb)	221	1306	1030	1152	1872	748	222	57
Ca (ppb)	36324	116392	123389	167349	310100	118155	61256	103820
Cd (ppb)	0,03	0,03	28,07	19,07	31,84	58,33	75,59	263,58
Ce (ppb)	0,01	0,005	37,04	7,15	14,66	82,02	102,34	488,14
Cl (ppb)	67000	410000	258000	350000	582000	213000	63000	22000
Co (ppb)	0,05	0,03	84,13	55,74	52,50	177,73	192,05	1048,78
Cr (ppb)	4,2	10,1	0,25	0,5	0,25	10,3	13	63,5
Cs (ppb)	0,02	0,06	0,24	0,12	0,14	0,64	0,36	1,88
Cu (ppb)	4,7	1,4	3333	618,7	203,7	9284,1	13506,3	68795
Dy (ppb)	0,01	0,01	3,34	0,34	0,50	7,03	8,41	41,15
Er (ppb)	0,01	0,01	1,35	0,15	0,18	2,89	3,45	16,28
Eu (ppb)	0,01	0,01	0,72	0,08	0,14	1,76	2,00	9,92
Fe (ppb)	5	30	34	5	107	40186	50518	1262000
Ga (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,09	1,67	2,55	39,19
Gd (ppb)	0,01	0,01	4,58	0,61	1,19	10,59	11,95	61,98
Ge (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,11	0,12	1,18
Hf (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,21
Hg (ppb)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,50
Ho (ppb)	0,01	0,01	0,58	0,06	0,10	1,21	1,46	6,83
In (ppb)	0,01	0,01	0,08	0,01	0,01	6,55	9,46	42,57

Anexo II

Ir (ppb)	0,15	0,33	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25
K (ppb)	3883	2896	3622	3341	3574	6377	5574	250
La (ppb)	0,01	0,01	12,23	3,46	7,74	27,28	35,43	166,87
Li (ppb)	1,0	7,0	42,7	32,1	219,1	84,2	74,6	332,7
Lu (ppb)	0,01	0,01	0,12	0,01	0,01	0,27	0,31	1,48
Mg (ppb)	17171	64769	67041	88392	188573	72502	41596	117637
Mn (ppb)	0,95	0,03	2752,35	2300,16	4627,18	5469,52	5045,52	15990,9
Mo (ppb)	0,5	0,9	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	4,8
Na (ppb)	53198	161834	158002	186746	316631	155278	200000	16935
Nb (ppb)	0,03	0,07	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,52
Nd (ppb)	0,01	0,01	19,72	2,90	6,20	47,00	59,36	289,41
Ni (ppb)	0,2	0,1	29,2	23,2	57,9	67,9	73,0	314,1
Os (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25
P (ppb)	10	10	20	10	10	35	108	1914
Pb (ppb)	0,1	0,1	5,9	0,7	0,1	35,8	59,7	0,5
Pd (ppb)	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	1,0
Pr (ppb)	0,01	0,01	4,55	0,71	1,46	10,32	13,29	67,03
Pt (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	0,01	0,05
Rb (ppb)	1,80	1,35	5,31	3,69	4,02	11,85	9,77	0,44
Re (ppb)	0,01	0,01	0,02	0,05	0,29	0,04	0,03	0,14
Rh (ppb)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,20
Ru (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,25
SO₄²⁻ (ppb)	75000	168000	537000	564000	1149000	1134000	858000	3000000
Sb (ppb)	1,22	0,17	0,03	0,16	0,34	0,07	0,12	2,65
Sc (ppb)	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00	6,00	5,00	21,00
Se (ppb)	0,9	4,5	4,6	4,0	8,5	2,8	0,8	59,5
Si (ppb)	1555	3499	8294	5258	5850	11355	7640	6479
Sm (ppb)	0,01	0,01	4,29	0,46	0,86	10,48	12,88	66,01
Sn (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	5,55
Sr (ppb)	171,59	473,98	368,76	633,40	694,54	295,17	183,43	40,19
Ta (ppb)	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,10
Tb (ppb)	0,01	0,01	0,61	0,07	0,11	1,38	1,58	7,8

Te (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,95
Th (ppb)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	2,38	4,03	34,40
Ti (ppb)	5	5	5	5	5	5	5	50
Tl (ppb)	0,01	0,01	2,07	1,66	0,94	4,44	3,26	0,05
Tm (ppb)	0,01	0,01	0,16	0,01	0,01	0,34	0,42	1,94
U (ppb)	0,26	2,15	2,09	0,08	0,13	3,29	4,27	20,63
V (ppb)	0,5	1,7	0,6	1,8	2,6	0,9	0,1	5,1
W (ppb)	0,13	0,22	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,10
Y (ppb)	0,01	0,01	16,99	3,03	5,94	36,46	43,96	198,09
Yb (ppb)	0,01	0,01	0,87	0,07	0,07	2,03	2,29	11,06
Zn (ppb)	3,6	0,3	9389,6	6461,5	8727,7	23663,2	28415,1	115459
Zr (ppb)	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,04	0,06	14,44
NO₃⁻ (ppb)	5700	2400	2400	3100	9900	10600	33000	147000
NO₂⁻ (ppb)	196	33	21	74	91	208	743	3840
NH₄⁺ (ppb)	1080	1080	5350	2170	1080	12300	6790	2460
HCO₃⁻ (ppb)	67000	227000	-	16000	10000	-	-	-
pH	6,8	7,1	4,3	5,7	5,6	2,6	2,7	2,2
Cond 25°C (µs/cm)	458	1451	1641	1842	3330	2320	1689	4750
Temp (°C)	-	-	-	14,6	-	-	-	-

4ª Campanha

Coord. Geog	A4	B4	C4	D4	F4	G4	H4
M	57444628	57618723	57392105	56994163	57523656	57600514	57548561
P	41910000	41999023	42000740	41986639	41994278	41947942	41934101
Ag (ppb)	0,03	0,03	0,25	0,03	0,03	0,03	2,50
Al (ppb)	85	24	34386	616	13248	285	2677368
As (ppb)	5,2	3,3	6,8	2,4	6,0	32,5	18414,8
Au (ppb)	0,03	0,03	0,25	0,03	0,03	0,03	2,50
B (ppb)	66	107	375	99	218	189	250
Ba (ppb)	36,89	101,25	60,28	30,03	16,68	5,82	22,69
Be (ppb)	0,03	0,03	2,01	0,20	0,55	0,03	66,87
Bi (ppb)	0,03	0,03	0,25	0,03	0,03	0,03	2,50
Br (ppb)	261	1347	2602	1244	1098	1031	1082
Ca (ppb)	55146	193039	476290	195186	195916	81583	609904
Cd (ppb)	0,03	0,03	68,18	28,12	21,74	0,47	2366,76
Ce (ppb)	0,64	0,01	117,54	11,85	34,89	1,30	4292,18
Cl (ppb)	78000	396000	752000	405000	374000	379000	601000
Co (ppb)	0,24	0,01	261,65	137,47	79,84	10,61	8589,13
Cr (ppb)	0,3	8,0	2,5	0,3	2,5	0,3	931,7
Cs (ppb)	0,01	0,01	0,31	0,04	1,11	0,41	1,52
Cu (ppb)	8,0	2,4	3408,0	720,4	1743,7	51,9	619349,7
Dy (ppb)	0,02	0,01	9,07	0,68	2,90	0,11	393,02
Er (ppb)	0,01	0,01	3,75	0,28	1,19	0,05	162,23
Eu (ppb)	0,01	0,01	2,22	0,15	0,70	0,02	87,20
Fe (ppb)	148	5	2490	64	9772	17246	5128143
Ga (ppb)	0,07	0,03	0,66	0,12	0,15	0,06	157,77
Gd (ppb)	0,05	0,01	13,16	1,09	4,30	0,17	556,18
Ge (ppb)	0,03	0,03	0,25	0,03	0,06	0,03	6,33
Hf (ppb)	0,01	0,01	0,10	0,01	0,01	0,01	1,00
Hg (ppb)	0,05	0,05	0,50	0,05	0,05	0,05	5,00
Ho (ppb)	0,01	0,01	1,49	0,12	0,51	0,02	67,14
In (ppb)	0,01	0,01	2,43	0,01	0,93	0,04	365,65

Anexo II

Ir (ppb)	0,03	0,03	0,25	0,03	0,03	0,03	2,50
K (ppb)	4081	1484	12901	3463	11409	28104	2500
La (ppb)	0,19	0,01	41,91	4,98	11,10	0,41	1311,63
Li (ppb)	0,8	3,7	76,8	55,0	73,1	20,3	3655,4
Lu (ppb)	0,01	0,01	0,33	0,02	0,11	0,01	14,68
Mg (ppb)	18418	82951	195119	82653	80708	62475	1543628
Mn (ppb)	119,00	12,00	14733,00	5268,00	4207,00	1774,00	232170,0
Mo (ppb)	0,6	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	5,0
Na (ppb)	55383	185768	407409	170766	230016	263112	27900
Nb (ppb)	0,01	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,50
Nd (ppb)	0,21	0,01	58,56	4,50	19,08	0,71	2439,66
Ni (ppb)	0,1	0,1	104,9	42,1	39,2	3,2	3073,1
Os (ppb)	0,03	0,03	0,25	0,03	0,03	0,03	2,50
P (ppb)	28	10	100	21	10	35	10934
Pb (ppb)	2,7	0,1	74,4	1,5	11,0	2,1	5,0
Pd (ppb)	0,1	0,1	1,0	0,1	0,1	0,1	10,0
Pr (ppb)	0,05	0,01	13,51	1,09	4,20	0,15	532,28
Pt (ppb)	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,5
Rb (ppb)	2,04	1,23	17,87	3,84	17,24	22,38	0,5
Re (ppb)	0,01	0,005	0,05	0,17	0,03	0,02	1,17
Rh (ppb)	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	2,46
Ru (ppb)	0,03	0,03	0,25	0,03	0,03	0,03	2,50
SO₄²⁻ (ppb)	81000	51000	2334000	552000	975000	423000	43533000
Sb (ppb)	1,23	0,11	0,25	0,14	0,11	0,38	22,18
Sc (ppb)	0,50	0,50	5,00	2,00	4,00	1,00	233,00
Se (ppb)	1,3	6	12	5,5	5,1	5	99,4
Si (ppb)	89	286	21994	6990	17209	3647	128761
Sm (ppb)	0,05	0,01	12,33	0,82	4,19	0,14	550,98
Sn (ppb)	0,03	0,03	0,25	0,03	0,07	0,13	8,18
Sr (ppb)	163,21	533,24	1131,05	597,71	311,70	175,25	146,12
Ta (ppb)	0,01	0,01	0,10	0,01	0,01	0,01	1,00
Tb (ppb)	0,01	0,01	1,69	0,13	0,55	0,02	74,17

Te (ppb)	0,03	0,03	0,25	0,03	0,03	0,03	2,50
Th (ppb)	0,03	0,03	0,25	0,03	0,15	0,03	371,87
Ti (ppb)	5	5	50	5	5	5	500
Tl (ppb)	0,01	0,01	6,01	1,16	2,58	0,12	0,50
Tm (ppb)	0,01	0,01	0,42	0,03	0,15	0,01	18,76
U (ppb)	0,33	0,10	3,98	0,20	1,06	0,06	204,25
V (ppb)	0,9	1,1	2,9	1,2	1,1	1,2	43,4
W (ppb)	0,01	0,01	0,10	0,02	0,01	0,01	1,00
Y (ppb)	0,11	0,02	49,97	5,20	15,67	0,61	1911,80
Yb (ppb)	0,01	0,01	2,45	0,15	0,83	0,04	108,76
Zn (ppb)	6,2	0,8	29850,0	7719,0	11540,0	314,2	1357400
Zr (ppb)	0,01	0,01	0,10	0,01	0,01	0,01	10,28
NO₃⁻ (ppb)	1300	2200	1300	900	5900	3100	-
NO₂⁻ (ppb)	-	-	-	-	-	-	-
NH₄⁺ (ppb)	-	-	-	-	-	-	-
HCO₃⁻ (ppb)	106000	284000	-	24000	-	103000	-
pH	7,2	7,1	3,4	6,3	2,9	6,7	1,8
Cond 25°C (µs/cm)	523	2010	4420	2170	3120	2440	21400
Temp (°C)	28,0	21,0	28,0	24,0	25,0	30,0	-

ANEXO III

**Taxa identificados, contados e codificados com uma
sigla de quatro letras**

Cada amostra é referenciada por uma sigla de 3 letras, em que a 1ª letra (de A a H) corresponde ao local de amostragem, a 2ª letra corresponde ao tipo de amostragem (E: espremedura, R: raspagem, S: seringa) e o nº refere-se às campanhas (de 1 a 4).

Os valores numéricos representam a abundância dos taxa, em %.

1ª Campanha

Taxa	Sigla	AR1	BE1	CE1	DS1	DE1	FE1	GS1	GE1
<i>Achnanthes clevei</i> Grunow	ACLE	6,98							
<i>Achnanthes exigua</i> Grunow	AEXG	3,24							
<i>Achnanthes grana</i> Hohn & Hellermann	AGRN	1,75							
<i>Achnnanthes hintzii</i> Lange-Bertalot & Krammer	AHIN								0,50
<i>Achnanthes lanceolata</i> (Breb.) Grunow var. <i>lanceolata</i> Grunow	ALAN		1,50						
<i>Achnanthes lanceolata</i> (Breb.) Grunow var. <i>elliptica</i> Cleve	ALAE	2,49							
<i>Achnanthidium minutissimum</i> (Kütz.) Czarnecki	ADMI	13,22	21,25	5,40	75,62	75,58		46,79	67,58
<i>Amphora libyca</i> Ehrenberg	ALIB	0,25							
<i>Amphora pediculus</i> (Kützing) Grunow	APED	6,98	1,00						
<i>Amphora veneta</i> Kützing	AVEN				0,75				
<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehr.) Simonsen var. <i>angustissima</i> (O.M.) Simonsen	AUGA	0,25							
<i>Bacillaria paradoxa</i> Gmelin	BPAR		14,50						
<i>Brachysira vitrea</i> (Grunow) Ross in Hartley	BVIT			92,72	18,16	24,42	0,24		0,25

Anexo III

<i>Caloneis amphisbaena</i> (Bory) Cleve CAMP		0,25				
<i>Cyclotella meneghiniana</i> Kützing Cyclotella ocellata Pantocsek Cyclotella pseudostelligera Hustedt	CMEN COCE CPST	0,10 1,99	4,75		0,50	
<i>Cymbella amphicephala</i> Naegeli CAPH						0,25
<i>Encyonema minutum</i> (Hilse in Rabh.) D. G. Mann ENMI						0,25
<i>Eolimna minima</i> (Grunow) Lange-Bertalot EOMI		3,24				
<i>Eunotia exigua</i> (Breb. ex. Kützing) Rabenhorst EEXI					2,45	
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazieres var <i>rupens</i> (Kützing) Lange-Bertalot FCRU		1,25				
<i>Fragilaria delicatissima</i> (W. Smith)Lange-Bertalot FDEL			0,50			
<i>Fragilaria fasciculata</i> (C.A.Agardh) Lange-Bertalot <i>sensu lato</i> FFAS			7,50			
<i>Fragilaria pulchella</i> (Ralfs ex Kütz.) Lange-Bertalot FPUL		0,25				
<i>Fragilaria tenera</i> (W. Smith) Lange-Bertalot FTEN						0,25 0,75
<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch.) Lange-Bertalot var. <i>ulna</i> FULN		0,25	0,50	1,41	0,75	0,493
<i>Gomphonema acuminatum</i> Ehrenberg GACU			0,75			

<i>Gomphonema gracile</i> Ehrenberg	GGRA					3,45	6,73
<i>Gomphonema parvulum</i> Kützing	GPAP		0,25			10,84	3,24
<i>Gomphonema truncatum</i> Ehrenberg	GTRU	2,24	2,25				
<i>Gyrosigma nodiferum</i> (Grunow) Reimer	GNOD	0,50					
<i>Hippodonta capitata</i> (Ehr.) Lange-Bert. Metzeltin & Witkowski	HCAP	0,25					
<i>Navicula capitatoradiata</i> Germain	NCPR	7,98					
<i>Navicula cryptocephala</i> Kützing	NCRY	1,99					
<i>Navicula cryptotenella</i> Lange-Bertalot	NCTE	1,75					
<i>Navicula digitatoradiata</i> (Gregory) Ralfs	NDIG		0,25				
<i>Navicula gregaria</i> Donkin	NGRE		11,00				
<i>Navicula lanceolata</i> (Agardh) Ehrenberg	NLAN		1,00				
<i>Navicula menisculus</i> Schumann	NMEN	0,25					
<i>Navicula recens</i> Lange-Bertalot (Lange-Bertalot)	NRCS		0,50				
<i>Navicula reichardtiana</i> Lange-Bertalot var. <i>reichardtiana</i>	NRCH	1,49					
<i>Navicula trivialis</i> Lange-Bertalot var. <i>trivialis</i>	NTRV		0,50				
<i>Navicula veneta</i> Kützing	NVEN	0,99	1,00				

Anexo III

<i>Navicula viridula</i> (Kütz.) Ehr. var. <i>rostellata</i> (Kütz.) Cleve NVRO	0,25					
<i>Nitzschia amphibia</i> Grunow NAMP	0,50					
<i>Nitzschia bilobata</i> W. M. Smith NBIL				0,50		
<i>Nitzschia calida</i> Grunow in Cl. & Grunow NICA		0,25				
<i>Nitzschia capitellata</i> Hustedt in A. Schmidt & al. NCPL		0,25			1,71	3,70 0,50
<i>Nitzschia dissipata</i> (Kützing) Grunow var. <i>dissipata</i> NDIS	3,49	10,25				
<i>Nitzschia dubia</i> W. M. Smith NDUB		1,25				
<i>Nitzschia fonticola</i> Grunow in Cleve et Moller NFON						0,49
<i>Nitzschia frustulum</i> (Kütz.) Grunow var. <i>frustulum</i> NIFR	0,99	1,50				
<i>Nitzschia graciliformis</i> (c.f.) <i>gracilis</i> Lange-Bertalot & Simonsen NIGF	0,50					
<i>Nitzschia hantzschiana</i> Rabenhorst NHAN					5,87	1,48 1,50
<i>Nitzschia hungarica</i> Grunow NHUN		2,50		0,25		
<i>Nitzschia inconspicua</i> Grunow NINC	11,97	0,50				
<i>Nitzschia levidensis</i> (W.Smith) Grunow in VanHeurck NLEV		0,50				
<i>Nitzschia linearis</i> (Agardh) W.M.Smith var. <i>linearis</i> NLIN		0,5				

<i>Nitzschia microcephala</i> Grun. in Cleve & Moller	NMIC	6,48						
<i>Nitzschia nana</i> Grunow in Van Heurck	NNAN				0,75		0,49	
<i>Nitzschia palea</i> (Kützinger) W. Smith	NPAL	3,24	2,25	0,24	1,24		17,49	14,46
<i>Nitzschia paleacea</i> (Grunow) Grunow in van Heurck	NPAE	3,99	2,00				1,48	
<i>Nitzschia recta</i> Hantzsch in Rabenhorst	NREC	5,24	6,25					0,50
<i>Nitzschia thermaloides</i> Hustedt	NTHE		1,25					
<i>Nitzschia valdestriata</i> Aleem & Hustedt	NIVA	2,24						
<i>Pinnularia acoricola</i> Hustedt	PACO				0,75	88,51	13,05	3,49
<i>Pinnularia microstauron</i> (Ehr.) Cleve var. <i>microstauron</i>	PMIC			0,24	0,50			
<i>Pinnularia subcapitata</i> Gregory var. <i>subcapitata</i>	PSCA				0,25			
<i>Sellaphora pupula</i> (Kütz) Mereschkowksy	SPUP	0,50						
<i>Stauroneis kriegeri</i> Patrick	STKR					1,22		
<i>Surirella ovalis</i> Brebisson	SOVI		1,50					

2ª Campanha

Taxa	Sigla	AR2	BR2	CR2	CE2	DR2	DE2	ER2	FR2	FE2	GE2	HR2
<i>Achnanthes delicatula</i> (Kütz.) Grunow ssp. <i>delicatula</i> Grunow in Cl. & Grun. ADEL <i>Achnanthes exigua</i> Grunow AEXG		0,25							0,49		0,25	
<i>Achnanthes lanceolata</i> (Breb.) Grunow var. <i>lanceolata</i> Grunow ALAN <i>Achnanthidium minutissimum</i> (Kütz.) Czarnecki ADMI		0,25				0,49				0,74		0,49
		2,75	0,49	9,341	31,67	68,00	42,31	67,25		0,25	3,00	
<i>Amphora veneta</i> Kützing AVEN		3,75	0,99		1,49	0,74	0,24					
<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehr.) Simonsen AUGR		0,50										
<i>Bacillaria paradoxa</i> Gmelin BPAR										0,25	0,25	
<i>Brachysira vitrea</i> Ross in Hartley BVIT				10,99	23,44	2,69	9,14	6,50				0,99
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg var. <i>placentula</i> CPLA				1,10					0,24			
<i>Craticula accomoda</i> (Hustedt) Mann CRAC		0,50										
<i>Cyclotella ocellata</i> Pantocsek COCE				2,19		0,25						
<i>Entomoneis alata</i> Ehrenberg EALA			0,49									
<i>Eunotia exigua</i> (Breb.) Rabenhorst EEXI <i>Eunotia monodom</i> Ehr var. <i>monodon</i> EMON				7,14	4,74		0,24		2,68	33,50		
					0,50							
<i>Fallacia pygmaea</i> (Kützing) Stickle & Mann FPYG						0,49						

Anexo III

<i>Fistulifera saprophila</i> (Lange-Bertalot & Bonik) Lange-Bertalot FSAP	0,75							0,49
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazieres var. <i>capucina</i> FCAP							0,25	
<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch.) Lange-Bertalot var. <i>ulna</i> FULN		4,44	5,50		0,72			
<i>Gomphonema angustatum</i> (Kützing) Rabenhorst GANG		0,99						
<i>Gomphonema angustum</i> Agardh GANT							0,50	
<i>Gomphonema gracile</i> Ehrenberg GGRA		0,49	2,20			0,99		
<i>Gomphonema parvulum</i> Kützing GPAR	1,00	4,69		1,99		0,99	3,75	
<i>Gomphonema tergestinum</i> Fricke GTER			1,10					
<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehr.) Grunow in Cleve et Grunow 1880 HAMP			1,65	0,25	0,49		0,25	1,75
<i>Hippodonta capitata</i> (Ehr.) Lange-Bert. Metzeltin & Witkowski HCAP	0,50							
<i>Luticola conhii</i> (Hilse) D.G. Mann LCOH					0,49	0,25		
<i>Luticola mutica</i> (Kütz.) D.G. Mann LMUT			2,20	2,24			0,73	0,50
<i>Mayamea atomus</i> var. <i>permitis</i> (Hust.) Lange-Bertalot MAPE					0,24		0,49	
<i>Navicula cari</i> Ehrenberg NCAR		0,49						

<i>Navicula cincta</i> (Ehr) Ralfs in Pritchard	NCIN		4,20								
<i>Navicula cryptotenella</i> Lange-Bertalot	NCTE	0,25									
<i>Navicula gibbula</i> Cleve	NGBL									0,50	
<i>Navicula gregaria</i> Donkin	NGRE		2,96	1,10							
<i>Navicula phyllepta</i> Kützing	NPHY				0,49						
<i>Navicula recens</i> Lange-Bertalot (Lange-Bertalot)	NRCS		0,49								
<i>Navicula reichardtiana</i> Lange-Bertalot var. <i>reichardtiana</i>	NRCH	0,75	2,47	2,20							
<i>Navicula veneta</i> Kützing	NVEN	18,75	35,80	10,44	0,49	0,72	0,50	0,98	0,99	1,00	0,49
<i>Nitzschia capitellata</i> Hustedt in A. Schmidt & al.	NCPL		2,22	4,96	0,99	0,98	0,50	0,98	7,69	0,50	
<i>Nitzschia acicularis</i> (Kützing) W. M. Smith	NACI	0,25									
<i>Nitzschia constricta</i> (Kützing) Ralfs	NCOT	1,00									
<i>Nitzschia dissipata</i> (Kütz) Grunow var. <i>dissipata</i>	NDIS	2,00	2,96		0,50	0,74					0,74
<i>Nitzschia dubia</i> W. M. Smith	NDUB					0,49					
<i>Nitzschia fonticola</i> Grunow in Cleve et Moller	NFON				0,50	0,48			0,25	3,75	
<i>Nitzschia frustulum</i> (Kützing) Grunow var. <i>frustulum</i>	NIFR	13,50	0,49								
<i>Nitzschia gracilis</i> Hantzsch	NIGR	1,00									
<i>Nitzschia hantzschiana</i> Rabenhorst	NHAN			3,30	0,75	14,22	42,07	4,75	6,59	4,96	16,50

Anexo III

<i>Nitzschia inconspicua</i> Grunow	NINC		0,49									
<i>Nitzschia linearis</i> (Agardh) W.M. Smith var <i>subtilis</i> (Grunow) Hustedt	NLSU	0,25										
<i>Nitzschia nana</i> Grunow in Van Heurck	NNAN			2,74	0,98		0,25			2,75		
<i>Nitzschia palea</i> (Kützinger) W. M. Smith	NPAL	50,75	23,70	1,10	0,50	0,49	0,96		1,24	8,00	0,99	
<i>Nitzschia paleacea</i> (Grunow) Grunow in van Heurck	NPAE		3,21	0,55						0,50	4,69	
<i>Nitzschia recta</i> Hantzsch in Rabenhorst	NREC			0,25								
<i>Nitzschia thermaloides</i> Hustedt	NTHE			3,30								
<i>Pinnularia acoricola</i> Hustedt	PACO			14,84	17,21	0,74	2,16	2,00	86,83	46,90	55,50	91,11
<i>Pinnularia borealis</i> Ehrenberg var. <i>borealis</i>	PBOR									0,50		
<i>Pinnularia gibba</i> Ehrenberg	PGIB					0,25						
<i>Pinnularia kuetzingii</i> Krammer	PKUT					3,92						
<i>Pinnularia subcapitata</i> Gregory var. <i>subcapitata</i>	PSCA			14,84	6,98	0,98	0,24	18,00		0,25		
<i>Sellaphora pupula</i> (Kützinger) Mereschkowsky	SPUP	0,25		1,25		0,48						
<i>Stauroneis alpina</i> Hustedt	STAL			0,50								

<i>Stauroneis anceps</i> Ehrenberg	STAN			0,50					
<i>Stauroneis kriegeri</i> Patrick	STKR						0,99		
<i>Stephanodiscus niagareae</i> Ehrenberg	SNIA		5,93						
<i>Surirella angusta</i> Kützing	SANG	1,00	0,25	0,50					
<i>Surirella brebissoni</i> Krammer & Lange-Bertalot	SBRE		1,73		1,23				
<i>Surirella minuta</i> Brebisson	SUMI			0,50					

3ª Campanha

Taxa	Sigla	AR3	BR3	BE3	CR3	CE3	DR3	DE3	ER3	EE3	FR3	GS3	GE3	HR3
<i>Achnanthes delicatula</i> (Kutz.) Grunow ssp. <i>delicatula</i> Grunow in Cl. & Grun.	ADEL		5,85	4,20		0,50				0,50		6,25	0,99	
<i>Achnanthes lanceolata</i> (Breb.) Grunow var. <i>lanceolata</i> Grunow	ALAN	0,50	46,10	26,91		1,75			0,49		2,71	3,25		0,75
<i>Achnantheidium minutissimum</i> (Kütz.) Czarnecki	ADMI	60,25	24,39	20,49	4,99	3,75	74,76	28,04	13,97	3,47	0,49	4,25	4,46	24,50
<i>Amphora pediculus</i> (Kützing) Grunow	APED				0,50							0,75		
<i>Amphora veneta</i> Kützing	AVEN	0,50	2,20	0,74		0,50			1,96	1,49	0,49		0,99	0,50
<i>Bacillaria paradoxa</i> Gmelin	BPAR		0,24	0,49		0,75								
<i>Brachysira vitrea</i> Ross in Hartley	BVIT				0,25	13,50	0,25	14,39	0,49	0,25				0,25
<i>Caloneis molaris</i> (Grunow) Krammer	CMOL				0,25									
<i>Craticula accomoda</i> (Hustedt) Mann	CRAC							0,50	0,25	0,50				
<i>Cyclotella meneghiniana</i> Kützing	CMEN		1,46	0,99										
<i>Cyclotella ocellata</i> Pantocsek	COCE					1,00		0,50						0,50
<i>Diploneis oblongella</i> (Naegeli) Cleve-Euler	DOBL			0,99	0,50									
<i>Encyonema minutum</i> (Hilse in Rabh.) D. G. Mann	ENMI	8,25												

Anexo III

<i>Encyonema silesiacum</i> (Bleisch in Rabh.) D. G. Mann var. <i>lata</i> Krammer ENSL	0,25								
<i>Entomoneis alata</i> Ehrenberg EALA		0,73	3,95	0,75	0,50		1,72		
<i>Eunotia exigua</i> (Breb.) Rabenhorst EEXI				32,67	4,75	1,23	0,99	15,27	0,25
<i>Fallacia pygmaea</i> (Kützing) Stickle & Mann FPYG						0,50			
<i>Fistulifera saprophila</i> (Lange-Bertalot & Bonik) Lange- Bertalot FSAP	0,50			0,50			0,25		1,25
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazieres var. <i>vaucheriae</i> (Kütz) Lange- Bertalot FCVA	2,25			0,50	0,50			0,74	
<i>Fragilaria fasciculata</i> (C.A.Agardh) Lange-Bertalot <i>sensu lato</i> FFAS		0,98	2,22	2,49	1,25			0,75	0,25
<i>Fragilaria parasitica</i> (W. Smith) Grunow var. <i>parasitica</i> FPAR		0,24							
<i>Fragilaria tenera</i> (W. Smith) Lange-Bertalot FTEN				0,50	1,25				
<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch.) Lange-Bertalot var. <i>ulna</i> FULN			0,99	3,49	0,75	0,99	0,25		
<i>Frustulia saxonica</i> Rabenhorst FSAX				0,99					
<i>Gomphonema angustum</i> Agardh GANT		3,66	0,49					2,50	
<i>Gomphonema gracile</i> Ehrenberg GGRA	0,25								
<i>Gomphonema parvulum</i> Kützing GPAR	2,25	1,46	2,22	0,99	1,00			0,75	2,48
<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehr.) Grunow in Cleve et Grunow 1880 HAMP				0,25	2,75	0,50		0,25	1,00 0,50 1,25

<i>Luticola conhii</i> (Hilse) D.G. Mann	LCOH		0,24		0,75	0,25	0,50	0,74		0,50
<i>Luticola mutica</i> (Kützing) D.G. Mann	LMUT			0,75					0,75	
<i>Luticola ventricosa</i> (Kütz) D.G. Mann	LVEN				0,50					0,25
<i>Mayamea atomus</i> var. <i>permitis</i> (Hustedt) Lange-Bertalot	MAPE								2,75 0,74	
<i>Meridion circulare</i> (Greville) C. A. Agardh var. <i>circulare</i>	MCIR								0,50	
<i>Navicula capitatoradiata</i> Germain	NCPR									0,50
<i>Navicula cari</i> Ehrenberg	NCAR		0,49							
<i>Navicula cryptotenella</i> Lange-Bertalot	NCTE	0,25								
<i>Navicula digitatoradiata</i> (Gregory) Ralfs	NDIG				0,50					
<i>Navicula erifuga</i> Lange-Bertalot	NERI		0,49 2,22							0,75
<i>Navicula gregaria</i> Donkin	NGRE		1,95 12,84		0,50					
<i>Navicula insociabilis</i> Krasske	NINS								2,00	
<i>Navicula menisculus</i> Schumann	NMEN	1,25								
<i>Navicula phyllepta</i> Kützing	NPHY			3,46						
<i>Navicula reichardtiana</i> var. <i>reichardtiana</i> Lange-Bertalot	NRCH	0,75	1,46 0,74		1,00				0,75	

Anexo III

<i>Navicula salinarum</i> Grunow in Cleve et Grunow var. <i>salinarum</i>	NSAL			0,49									
<i>Navicula subminuscula</i> Manguin	NSBM										1,73		
<i>Navicula tenelloides</i> Hustedt	NTEN									0,50			
<i>Navicula trivialis</i> Lange-Bertalot var. <i>trivialis</i>	NTRV		0,50										
<i>Navicula veneta</i> Kütz.	NVEN	6,50	4,15	6,42	1,50	3,25	0,50	0,26	1,74	1,23	11,25	1,73	3,25
<i>Navicula viridula</i> (Kütz.) Ehrenberg var. <i>rostellata</i> (Kütz.) Cleve	NVRO					0,50							
<i>Neidium affine</i> (Ehrenberg) Pfitzer	NEAF										0,50		
<i>Nitzschia acicularis</i> (Kützing) W. M. Smith	NACI				0,50								
<i>Nitzschia aurariae</i> Cholnoky	NAUR					1,25	1,49						0,50
<i>Nitzschia capitellata</i> Hustedt in A. Schmidt & al.	NCPL	0,50			13,72	1,00				4,19	2,25	1,73	5,25
<i>Nitzschia clausii</i> Hantzsch	NCLA					1,75	1,74	4,90	4,71				0,50
<i>Nitzschia constricta</i> (Kützing) Ralfs	NCOT	0,50		0,49									
<i>Nitzschia dissipata</i> (Kützing) Grunow var. <i>dissipata</i>	NDIS	0,25	0,49	1,48		0,25				0,74	0,75		
<i>Nitzschia dubia</i> W. M. Smith	NDUB			2,96			0,50						
<i>Nitzschia fonticola</i> Grun in Cleve et Möller	NFON	12,25			0,50	1,25	0,99		1,74	0,99		1,98	
<i>Nitzschia frustulum</i> (Kützing) Grunow var. <i>frustulum</i>	NIFR	0,25	0,49	0,49		0,50			0,50		2,75		

<i>Nitzschia gracilis</i> Hantzsch	NIGR	0,25												
<i>Nitzschia hantzschiana</i> Rabenhorst	NHAN				9,73	9,50	22,55	42,68	9,80	20,34	22,17	2,50	11,63	8,50
<i>Nitzschia inconspicua</i> Grunow	NINC		0,98	0,49	0,50							0,50		2,25
<i>Nitzschia linearis</i> (Agardh) W.M.Smith	NLIN							0,25						
<i>Nitzschia microcephala</i> Grunow in Cleve & Möller	NMIC	0,25				1,75						0,25		
<i>Nitzschia nana</i> Grunow in van Heurck	NNAN				0,25				0,98	0,25		0,25	0,25	
<i>Nitzschia palea</i> (Kützing) W. Smith	NPAL	1,00	0,24			1,50		0,99		0,50	1,23	14,5		0,75
<i>Nitzschia paleacea</i> (Grunow) Grunow in van Heurck	NPAE			0,25								4,25	0,99	
<i>Nitzschia perminuta</i> (Grunow) M. Peragallo	NIPM				0,50									
<i>Nitzschia perspicua</i> Cholnoky	NPRP								0,74					
<i>Nitzschia recta</i> Hantzsch in Rabenhorst	NREC			0,74										
<i>Nitzschia thermaloides</i> Hustedt	NTHE				2,49									
<i>Pinnularia acoricola</i> Hustedt	PACO				19,95	36,00		1,99	0,74		48,77	32,75	68,81	40,50
<i>Pinnularia alpina</i> W. Smith	PALP													0,50
<i>Pinnularia microstauron</i> (Ehr.) Cleve var. <i>microstauron</i>	PMIC												0,50	
<i>Pinnularia viridis</i> (Nitzsch.) Ehrenberg	PVIR											0,25		

Anexo III

<i>Sellaphora pupula</i> (Kützing) Mereschkowksy SPUP	1,00			0,50				
<i>Stauroneis anceps</i> Ehrenberg STAN				1,50			0,25	0,50
<i>Surirella angusta</i> Kützing SANG					0,25	0,50	0,50	
<i>Surirella brebissoni</i> Krammer & Lange-Bertalot SBRE		1,71	1,73	0,75				
<i>Surirella minuta</i> Brebisson SUMI							0,25	

Anexo III

4ª Campanha

Taxa	Sigla	AR4	BE4	CS4	CE4	DR4	DS4	DE4	FR4	FS4	GS4	GE4	HS4
<i>Achnanthes coarctata</i> (Brebisson) Grunow in Cleve Grun. ACOA													0,498
<i>Achnanthes delicatula</i> (Kütz.) Grunow ssp. <i>delicatula</i> Grunow in Cl. & Grun. ADEL			0,75										
<i>Achnanthes lanceolata</i> (Breb.) Grunow var. <i>lanceolata</i> Grunow ALAN		0,75	4,25		0,99	0,50					1,496		0,75
<i>Achnantheidium minutissimum</i> (Kütz.) Czarnecki ADMI		76,12	9,00	2,99	0,25	26,50	0,50	19,55			3,242	0,744	0,25
<i>Amphora pediculus</i> (Kützing) Grunow APED		2,49	0,25										
<i>Amphora veneta</i> Kützing AVEN			1,00		0,25	14,25	1,49	7,43					0,50
<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehr.) Simonsen AUGR													0,25
<i>Bacillaria paradoxa</i> Gmelin BPAR			3,50										
<i>Brachysira vitrea</i> Ross in Hartley BVIT					2,99	5,75	0,99	17,82			0,50		0,50
<i>Craticula cuspidata</i> (Kützing) Mann CRCU			0,50										
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg var. <i>placentula</i> CPLA			0,25								0,50		
<i>Cyclotella meneghiniana</i> Kützing CMEN			4,00										
<i>Cyclotella ocellata</i> Pantocsek COCE		2,239			0,25								0,50

<i>Cyclotella pseudostelligera</i> Hustedt	CPST	8,21						
<i>Cymbella microcephala</i> (Grunow)	CMIC	0,50						
<i>Diatoma mesodon</i> (Ehrenberg) Kützing	DMES							0,25
<i>Diploneis oblongella</i> (Naegeli) Cleve-Euler	DOBL						0,50 0,50	
<i>Encyonema caespitosum</i> Kützing	ECAE	0,50						
<i>Encyonema minutum</i> (Hilse in Rabh.) D. G. Mann	ENMI						0,50	
<i>Entomoneis alata</i> Ehrenberg	EALA		6,25					
<i>Eolimna minima</i> (Grunow) Lange-Bertalot	EOMI		0,25					
<i>Eunotia bilunaris</i> (Ehr.) Mills var. <i>bilunaris</i>	EBIL		0,25					
<i>Eunotia exigua</i> (Breb.) Rabenhorst	EEXI			5,49		15,88 10,22		3,23
<i>Fallacia pygmaea</i> (Kützing) Stickle & Mann	FPYG			0,25				0,25
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazieres var. <i>vaucheriae</i> (Kütz) Lange- Bertalot	FCVA	1,24						
<i>Fragilaria fasciculata</i> (C.A.Agardh) Lange-Bertalot <i>sensu lato</i>	FFAS		1,25				0,50	0,25
<i>Fragilaria pinnata</i> Ehrenberg	FPIN	0,50						
<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch.) Lange-Bertalot var. <i>ulna</i>	FULN		1,00		0,50 0,50 4,95			1,74

Anexo III

<i>Gomphonema angustatum</i> (Kützing) Rabenhorst GANG							0,75
<i>Gomphonema angustum</i> Agardh GANT						0,50	
<i>Gomphonema parvulum</i> Kützing GPAR		0,75					
<i>Gomphonema truncatum</i> Ehrenberg GTRU		0,75					
<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehr.) Grunow in Cleve et Grunow 1880 HAMP				0,25			0,99
<i>Luticola conhii</i> (Hilse) D.G. Mann LCOH				0,25			0,50
<i>Luticola mutica</i> (Kützing) D.G. Mann LMUT		0,75					
<i>Mayamea atomus</i> var. <i>permitis</i> (Hust) Lange-Bertalot MAPE			0,50	0,50			0,75
<i>Navicula capitata</i> Ehr. var. <i>hungarica</i> (Grunow) Ross NCHU							0,75
<i>Navicula cryptocephala</i> Kützing NCRY		0,50					
<i>Navicula erifuga</i> Lange-Bertalot NERI		5,75					
<i>Navicula gallica</i> (W.M. Sm.) Langstedt var. <i>perpusilla</i> (Grunow) Lange-Bertalot NGPE		1,00					
<i>Navicula gregaria</i> Donkin NGRE		10,00					
<i>Navicula menisculus</i> Schumann NMEN	1,74						
<i>Navicula reichardtiana</i> var. <i>reichardtiana</i> Lange-Bertalot NRCH	0,50	1,50					
<i>Navicula trivialis</i> var. <i>trivialis</i> Lange-Bertalot NTRV		0,50					

<i>Navicula veneta</i> Kützing	NVEN		5,50			0,50			0,99	0,74	1,74
<i>Navicula viridula</i> (Kützing) Ehrenberg var. <i>rostellata</i> (Kütz.) Cleve	NVRO		0,50								
<i>Nitzschia acicularis</i> (Kützing) W. M. Smith	NACI		0,50								
<i>Nitzschia aurariae</i> Cholnoky	NAUR								0,50		
<i>Nitzschia capitellata</i> Hustedt in A. Schmidt & al.	NCPL		0,50	96,76	81,55	1,00		45,66	2,49		12,94
<i>Nitzschia clausii</i> Hantzsch	NCLA					1,98					
<i>Nitzschia constricta</i> (Kützing) Ralfs	NCOT		0,50							0,50	0,50
<i>Nitzschia desertorum</i> Hustedt	NDES		2,25								
<i>Nitzschia dissipata</i> (Kützing) Grunow var. <i>dissipata</i>	NDIS		2,00								
<i>Nitzschia dubia</i> W. M. Smith	NDUB		2,5								
<i>Nitzschia filiformis</i> (W. M. Smith) Van Heurck var. <i>filiformis</i>	NFIL		2,00								
<i>Nitzschia frustulum</i> (Kützing) Grunow var. <i>frustulum</i>	NIFR	2,49	8,25								7,71
<i>Nitzschia hantzschiana</i> Rabenhorst	NHAN			3,491		1	1,24	3,96	14,64	5,24	3,48
<i>Nitzschia inconspicua</i> Grunow	NINC		0,50	0,50			0,25				

Anexo III

<i>Nitzschia linearis</i> (Agardh) W.M.Smith var. <i>linearis</i> <i>Nitzschia microcephala</i> Grunow in Cleve & Moller	NLIN NMIC	2,74	0,75							0,75
<i>Nitzschia nana</i> Grunow in Van Heurck	NNAN				0,25					
<i>Nitzschia palea</i> (Kützing) W. Smith <i>Nitzschia paleacea</i> (Grunow) Grunow in V. Heurck	NPAL NPAE		11,00		48,25	94,28	41,58	48,63	17,21	73,69
<i>Nitzschia perspicua</i> Cholnoky <i>Nitzschia pusilla</i> (Kützing) Grunow	NPRP NIPU		5,00 0,50					1,99		
<i>Nitzschia tubicola</i> Grunow	NTUB		0,50			0,50				
<i>Pinnularia acoricola</i> Hustedt <i>Pinnularia gibba</i> Ehrenberg <i>Pinnularia kuetzingii</i> Krammer	PACO PGIB PKUT			3,49				23,57	31,17	68,33
<i>Pinnularia subcapitata</i> Gregory var. <i>subcapitata</i>	PSCA				0,50 1,50		1,49			21,59
<i>Pleurosigma angulatum</i> (Quekett) W. Smith	PANG									50,99
<i>Reimeria sinuata</i> (Gregory) Kociolek & Stoermer	RSIN			0,25						0,75
<i>Stauroneis kriegei</i> Patrick	STKR									
								0,25		

<i>Stephanodiscus parvus</i> Stoermer et Hakansson SPAV		1,50					
<i>Surirella angusta</i> Kützing SANG					0,25		0,50
<i>Surirella brebissoni</i> Krammer & Lange-Bertalot SBRE		1,25					
<i>Surirella gracilis</i> Grunow SGRA		0,50					

ANEXO IV

Valores do Índice de diversidade de Shannon-Wiener (H')

Cada amostra é referenciada por uma sigla de 3 letras, em que a 1ª letra (de A a H) corresponde ao local de amostragem, a 2ª letra corresponde ao tipo de amostragem (E: espremedura, R: raspagem, S: seringa) e o nº refere-se às campanhas (de 1 a 4).

	Locais/Tipo de amostragem	H'
1ª Campanha	AR1	4,4
	BE1	3,9
	CE1	0,5
	DS1	1,2
	DE1	0,8
	FE1	0,7
	GS1	2,3
	GE1	1,7
2ª Campanha	AR2	2,4
	BR2	3,1
	CR2	3,8
	CE2	2,9
	DR2	1,9
	DE2	1,8
	ER2	1,5
	FR2	0,9
	FE2	2,0
	GE2	2,3
	HR2	0,6
3ª Campanha	AR3	2,2
	BR3	2,6
	BE3	3,5
	CR3	3,1
	CE3	3,7
	DR3	0,9
	DE3	2,4
	ER3	1,9
	EE3	1,8
	FR3	2,2
	GS3	3,5
	GE3	1,9
	HR3	2,8
4ª Campanha	AR4	1,5
	BE4	4,6
	CS4	0,2
	CE4	1,2
	DR4	2,0
	DS4	0,5
	DE4	2,4
	FR4	1,9
	FS4	1,9
	GS4	1,6
	GE4	1,1
	HS4	2,8

